



UNIVERSITY OF ILLINOIS  
AT CHICAGO  
801 S. MORGAN  
CHICAGO, IL 60607

CHICAGO CIRCLE



LIBRARY

This book is the gift of

Dreyfus Fund

UNIVERSITY of ILLINOIS









ANNALES  
DE CHIMIE

QD

1

A716

Ser. 13

v. 6

JAN. - JULY

1961

PER



TREIZIÈME SÉRIE  
*des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE*

---

ANNALES  
DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELÉPINE ET G. CHAUDRON

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL DE RÉDACTION : A. WILLEMART

---

TOME 6

— 1961 —

---

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS  
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI<sup>e</sup>

---

*Publiées avec le concours du Centre national de la Recherche scientifique.*





# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE CINÉTIQUE DE QUELQUES SCHÉMAS RÉACTIONNELS DANS LE DOMAINE DE LA TRANSPOSITION ALLYLIQUE (\*)

Par CONSTANTIN GEORGOULIS

## INTRODUCTION

La transposition allylique, en dehors de ses importantes applications en synthèse, réalise l'exemple le plus simple de réaction monotropique anormale, entorse systématique au « principe de substitution ». De plus, elle est devenue — et c'est ce qui fait son principal intérêt théorique — la plus féconde des pierres de touche des processus réactionnels.

Les études cinétiques ont pris, ces dernières années, un essor qui ne cesse de croître. Malgré la complexité inhérente à toute étude quantitative de réaction en phase liquide, les données cinétiques sont appelées de plus en plus à contribuer à l'élaboration de schémas réactionnels.

Ces deux faits nous ont incité à étudier du point de vue cinétique, en utilisant des composés allyliques simples, trois réactions souvent employées et pourtant mal connues, à savoir : l'action de la soude alcoolique, celle du nitrate d'argent en milieu hydroacétonique et la solvolysé éthylique. Les composés allyliques choisis pour cette étude sont : le chlorure de crotyle trans, le chlorure de crotyle cis et le chlorure de méthylvinyl-méthyle <sup>(1)</sup>.

Le but et les moyens ainsi précisés, il nous semble utile de décrire sommairement les conceptions théoriques qui constituent le cadre dans lequel se place cette étude.

Prévost et Kirrmann ont été les premiers à présenter, avec la théorie de la synionie, un développement d'ensemble qui a contribué à souligner l'importance des formes ioniques dans un grand nombre de réactions

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 28 juin 1960 devant la Commission d'examen.

(1) Ch. PRÉVOST et C. GEORGOULIS, *Comptes Rendus*, 1956, **242**, 2234 ; 1959, **248**, 3450 ; 1960, **250**, 1483.



organiques (2). L'objection majeure à la « synionie » est qu'elle assimile les réactions organiques aux réactions d'échange d'Arrhénius entre électrolytes faibles ou entre un électrolyte fort et un électrolyte faible. Au point de vue cinétique, ces réactions d'échange devraient être monomoléculaires et d'ordre un ; or, les mesures cinétiques montrent que cela n'est pas toujours le cas.

Ingold et son École ont, peu après, introduit leurs célèbres hypothèses sur les mécanismes réactionnels. Elles se ramènent à une conception dualiste (3), tout au moins en ce qui concerne les substitutions nucléophiles, les seules envisagées dans ce travail.

—  $SN_2$ , mécanisme à une seule étape : deux molécules subissant simultanément une modification de covalence hétérolytique ;

—  $SN_1$ , mécanisme à deux étapes : hétérolyse lente conduisant à un ion carbénium et formation rapide d'une covalence entre cet ion et le nouveau substituant.

Les sigles  $SN_2$  et  $SN_1$  traduisent respectivement les substitutions nucléophiles bimoléculaires et monomoléculaires. En principe le premier implique une réaction de second ordre et le deuxième une réaction de premier ordre. Si ces exigences sont souvent réalisées dans le premier cas, elles ne le sont que très rarement dans le second. C'est ce qui a amené rapidement l'École anglaise à substituer à la notion d'ordre celle de la « molécularité ». La relation entre ces deux notions reste assez obscure. Néanmoins, il est possible de les confondre, en première approximation, sans perdre de vue que l'ordre cinétique est une grandeur expérimentale et comme telle sujette à des limitations. Ces limitations proviennent, d'une part, de la méthode de mesure utilisée, d'autre part, des conditions dans lesquelles la réaction a lieu.

Finalement, C. G. Swain (4) a introduit la notion de réaction « concertée ». Celle-ci a le grand mérite d'établir une symétrie parfaite entre les contributions électrophiles et nucléophiles, soit du milieu, soit du réactif antagoniste, qui amènent la rupture d'une liaison et la formation d'une autre, pendant la substitution. La faiblesse de cette conception est de postuler, inutilement d'ailleurs, une simultanéité de ces deux contributions dans le temps, ce qui entraîne, en principe, un ordre cinétique égal à trois.

Ce qui précède constitue une toile de fond à toute étude de mécanisme de réactions. Nous avons cité ces théories très brièvement et en nous limitant à leurs implications cinétiques. Elles en ont d'autres qui concernent notamment la nature des produits formés au cours d'une réaction, mais ce dernier aspect de la question sort provisoirement du cadre de ce travail.

(2) Ch. PRÉVOST et A. KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1931 [4], 49, 194.

(3) C. K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell Univ. Press 1953, p. 310.

(4) C. G. SWAIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 119 ; 1948, 70, 2989.



## CHAPITRE PREMIER

## Préparation des matières premières.

Les composés allyliques utilisés dans la présente étude étant destinés à des mesures de vitesses de réaction, une attention particulière a été accordée à la synthèse de ces corps ainsi qu'à leur degré de pureté.

Ce dernier a été, à toutes les étapes utilisées, suivi et contrôlé par des méthodes physiques.

## I. — Préparation des alcools.

**A. Alcool trans-crotylique.** — Pour la préparation de cet alcool, nous avons fait appel à deux méthodes réputées stéréospécifiques et utilisant toutes les deux le crotonal comme point de départ : la réduction à l'isopropylate d'aluminium et la réduction à l'hydrure double de lithium et d'aluminium.

La première <sup>(5)</sup> conduit à un rendement de 50-55 p. 100. Mais le spectre I.-R. de l'alcool ainsi obtenu montre que la fréquence correspondant à la vibration de valence  $\text{— C} = \text{C} \text{—}$  (trans) à  $1\,676\text{ cm}^{-1}$  présente un épaulement vers  $1\,660\text{ cm}^{-1}$ . Ceci peut être rapproché de la fréquence correspondant à la vibration de valence  $\text{— C} = \text{C} \text{—}$  (cis) à  $1\,658\text{ cm}^{-1}$ . Il y aurait donc quelques pour-cent d'alcool cis dans le produit obtenu.

La réduction à l'hydrure double de lithium et d'aluminium est nettement plus satisfaisante. Le rendement est plus élevé et le spectre I.-R. de l'alcool obtenu ne présente aucune particularité douteuse, accident ou épaulement sur la bande à  $1\,678\text{ cm}^{-1}$ .

A cette méthode classique <sup>(6)</sup>, nous avons apporté quelques modifications. En utilisant, notamment, des solutions plus diluées (0,55 mol. g de  $\text{LiAlH}_4$  dans  $2\,000\text{ cm}^3$  d'éther pour 1,75 mol. g de crotonal) et en azéotropant les phases aqueuses, nous sommes arrivé à des rendements de 84 p. 100 en alcool pur rectifié.

## Constantes physiques et dérivés caractéristiques :

$\hat{E}_{787} = 120,6^\circ\text{ C}$ .  $\hat{E}_{16} = 37,5\text{--}38^\circ\text{ C}$ . Litt. (7).  $\hat{E}_{754} = 121,2^\circ\text{ C}$ ;  $d_4^{20} = 0,8493$ .  
Litt. (7);  $d_4^{25} = 0,8454$ ;  $n_D^{20} = 1,4280$ . Litt. (7);  $n_D^{25} = 1,4262$ .

<sup>(5)</sup> HARTUNG et CROSSLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 100.

<sup>(6)</sup> NYSTROM et BROWN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1197.

<sup>(7)</sup> L. F. HATCH et NESBITT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 727.

**Dinitro-3,5 benzoate** ( $C_{11}H_{10}O_6N_2$ ) :

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 49,70 ; H, 3,70 ; N, 10,87. — Calc. : C, 49,70 ; H, 3,76 ; N, 10,51.

F : 70° C. Litt. (8). F : 70,5° C.

**m-nitrophényluréthane** ( $C_{11}H_{12}O_4N_2$ ) :

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 56,13 ; H, 5,21 ; N, 11,99. — Calc. : C, 56,0 ; H, 5,90 ; N, 11,87.

F : 90° C.

**B. Méthylvinylcarbinol.** — Cet alcool a été préparé par condensation de l'acroléine sur le magnésien du bromure de méthyle suivant la méthode de Delaby (9), modifiée par Prévost (10).

L'utilisation des solutions diluées (0,7 atome de Mg pour 1 000 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre) et d'un défaut d'acroléine par rapport au magnésien du bromure de méthyle (0,7 pour 1) permet d'atteindre — en maintenant la température du mélange réactionnel à — 15° C lors de la condensation — des rendements dépassant 80 p. 100. Le méthylvinylcarbinol récupéré par azéotropie de la phase aqueuse après destruction de l'alcoolate magnésien représente 10-15 p. 100 du rendement total.

**Constantes physiques et dérivés caractéristiques :**

$\bar{E}_{770} = 97^\circ \text{C}$ . Litt. (8) (10).  $\bar{E} = 97^\circ \text{C}$ .  $\bar{E} = 96-97^\circ \text{C}$  ;  $d_4^{20} = 0,8332$ . Litt. (10) ;  $d_4^{22} = 0,8330$  ;  $n_D^{20} = 1,4135$ . Litt. (10) (8) ;  $n_D^{20} = 1,4139$  ;  $n_D^{25} = 1,4125$ .

**Dinitro-3,5 benzoate** ( $C_{11}H_{10}O_6N_2$ ) :

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 49,83 ; H, 3,68 ; N, 10,56. — Calc. : C, 49,70 ; H, 3,76 ; N, 10,51.

F : 56° C. Litt. (8). F : 54° C.

**m-nitrophényluréthane** ( $C_{11}H_{12}O_4N_2$ ) :

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 55,74 ; H, 5,25 ; N, 11,94. — Calc. : 56,0 ; H, 5,90 ; N, 11,87.

F : 65° C.

**C. Alcool cis-crotylique.** — Nous avons obtenu cet alcool par semi-hydrogénation stéréospécifique du butyne-2 ol-1. Ses constantes physiques sont mentionnées dans un article de Young et Andrews (8)

(8) W. G. YOUNG et ANDREWS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 421.

(9) R. DELABY, *Thèse Paris*, 1923.

(10) Ch. PRÉVOST, *Ann. Chim.*, 1928, **40**, 147.



citant des expériences inédites de Young et Siegel, mais il semble que Hatch et Nesbitt soient les premiers à avoir décrit une préparation (7). Nous avons, dans l'essentiel, suivi leur méthode, en apportant quelques modifications qui contribuent, à notre avis, à améliorer les rendements et la stéréospécificité.

a) *Préparation du butyne-2 ol-1*. — A celle décrite par Yvon (11), L. F. Hatch et Chiola (12) opposent une méthode qui trouve son point de départ dans un produit commercial, le dichloro-1,3 butène-2, et

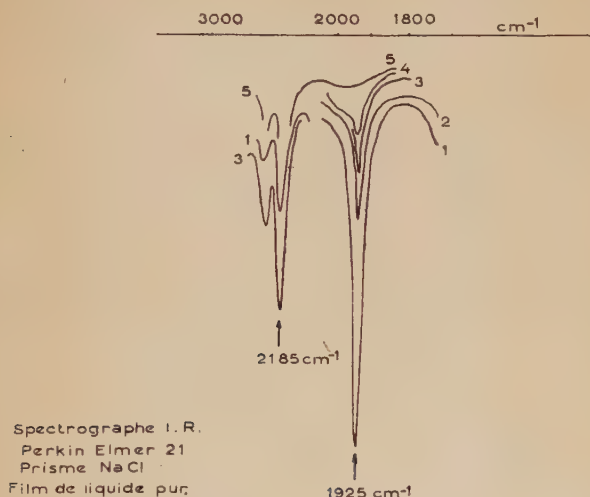


Fig. 1. — Élimination progressive par distillation fractionnée de l'allénique en bout de chaîne ( $1925\text{ cm}^{-1}$ ) de l'acétylénique disubstitué ( $2185\text{ cm}^{-1}$ ).

qui porte le rendement à 45 p. 100. Elle consiste à hydrolyser le chlore primaire par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aq. (63 p. 100 Rdt) et à déhydrohalogéner ensuite par la potasse alcoolique (70 p. 100 Rdt).

Une variante, que nous avons utilisée avec succès, consiste à transformer le dichloro-1,3 butène-2 en acétate du chloro-3 butène-2 ol-1 par la méthode de Bouis (13), avec un rendement supérieur à 90 p. 100 et à déhydrohalogéner et saponifier simultanément l'ester avec la potasse alcoolique (Rdt 70 p. 100). C'est ainsi que le rendement global atteint environ 65 p. 100.

Il est à remarquer que le butyne-2 ol-1 obtenu, que l'on utilise la méthode de Hatch ou la variante que nous avons mise au point, est

(11) YVON, *Comptes Rendus*, 1925, **180**, 748.

(12) L. F. HATCH et CHIOLA, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 361.

(13) BOUIS, *Ann. Chim.*, 1928, **9**, 414.

toujours souillé d'une petite quantité d'alcool allénique. En effet, les spectres I.-R. montrent que, à côté des deux bandes acétyléniques à  $2\,185\text{ cm}^{-1}$ , il existe une forte bande à  $1\,925\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'alcool allénique en bout de chaîne.

En l'absence de renseignements précis sur le comportement des alcools alléniques lors des hydrogénations catalytiques, nous avons préféré nous en débarrasser avant le passage au *cis*-butène-2 ol-1.

Nous y sommes parvenus par distillation sous pression réduite avec une colonne à remplissage de 80 cm de hauteur et avec un taux de reflux de 1 : 200. Dans ces conditions sont éliminées en tête des fractions de moins en moins riches en composé allénique pour recueillir à la fin l'alcool acétylénique pur (fig. 1).

#### Constantes physiques :

$E_{13} = 48,5\text{--}49^\circ\text{C}$ . Litt. <sup>(11)</sup> <sup>(12)</sup>.  $E_{14} = 52\text{--}53^\circ\text{C}$ .  $E_{760} = 141\text{--}143^\circ\text{C}$ .  $E_{100} = 87,3^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4530$ . Litt. <sup>(12)</sup> <sup>(11)</sup>;  $n_D^{25} = 1,4517$ ;  $n_D^{21} = 1,453$ .

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 68,58 ; H, 8,70. — Calc. : C, 68,50 ; H, 8,58.

b) *Hydrogénation du butyne-2 ol-1*. — Hatch utilise le catalyseur de Schmidt <sup>(14)</sup>. Nous avons constaté que ce catalyseur est beaucoup trop actif. Nous nous sommes adressé alors aux catalyseurs de Gibson <sup>(15)</sup> et de Lindlar <sup>(16)</sup> pour, finalement, adopter ce dernier.

Ce qui suit est la description d'une hydrogénation-type.

Cinq cent milligrammes de catalyseur de Lindlar et un mélange de 20 cm<sup>3</sup> de méthanol et 14 g de butyne-2 ol-1 sont énergiquement agités sous atmosphère d'hydrogène.

La vitesse d'absorption de l'hydrogène est environ 5 cm<sup>3</sup> par minute. Au bout de 20 heures, cette vitesse tombe pratiquement à zéro. Le volume total d'hydrogène absorbé est de 4 600 cm<sup>3</sup> (valeur théorique : 4 740 cm<sup>3</sup>). Après filtration rapide du catalyseur, le mélange est fractionné. Rendement en produit hydrogéné brut : 91 p. 100. Rendement en produit pur rectifié : 78 p. 100.

#### Constantes physiques et dérivés caractéristiques :

$E_{767} = 123,6^\circ\text{C}$ .  $E_{15} = 41^\circ\text{C}$ . Litt. <sup>(7)</sup> <sup>(8)</sup>.  $E_{752} = 120,5^\circ\text{C}$ .  $E' = 121^\circ\text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4340$ . Litt. <sup>(7)</sup> <sup>(8)</sup>;  $n_D^{20} = 1,4342$ ;  $d_4^{20} = 0,8654$ . Litt. <sup>(7)</sup>;  $d_4^{20} = 0,8662$ .

<sup>(14)</sup> SCHMIDT, *Ber.*, 1919, **52**, 409.

<sup>(15)</sup> GIBSON, *J. Chem. Soc.*, 1945, 713.

<sup>(16)</sup> LINDLAR, *Helv. Chim. Acta*, 1952, **35**, 446.



**Dinitro-3,5 benzoate ( $C_{11}H_{10}O_6N_2$ ) :**

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 49,72 ; H, 3,56 ; N, 10,64. — Calc. : C, 49,70 ; H, 3,76 ; N, 10,51.

F : 55° C. Litt. <sup>(7)</sup> <sup>(8)</sup>. F : 51° C. F : 54-56° C.

**m-nitrophényluréthane ( $C_{11}H_{12}O_4N_2$ ) :**

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 56,04 ; H, 5,21 ; N, 11,98. — Calc. : C, 56,00 ; H, 5,90 ; N, 11,87.

F : 79° C.

**II. — Préparation des chlorures.**

Si la préparation du chlorure secondaire ne pose aucun problème, celle des chlorures primaires cis et trans à l'état pur est plus délicate. Nous avons utilisé pour la préparation du chlorure de méthylvinyl-méthyle l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur le méthylvinylcarbinol. Le chlorure de crotyle obtenu en même temps, longtemps considéré comme la forme trans pure est, en réalité, souillé d'une petite quantité de cis.

Quant aux chlorures primaires cis et trans, nous les avons préparés, d'après les indications sommaires, mais suffisantes, de Young et coll. <sup>(17)</sup> <sup>(18)</sup>.

Leur méthode associe les avantages d'une parfaite stéréospécificité au bénéfice d'une rétention totale de structure allylique.

a) *Éthérification du méthylvinylcarbinol par l'acide chlorhydrique.* — Le méthylvinylcarbinol (208 g) et l'acide chlorhydrique (750 cm<sup>3</sup>,  $d = 1,19$  pur pour analyses) sont agités pendant 3 heures et laissés en contact 15 heures à la température ambiante (\*). Après décantation et lavage avec une solution glacée de  $NaHCO_3$  à 5 p. 100 puis à l'eau distillée, les chlorures sont séchés sur  $CaCl_2$ . Le produit brut représente 99 p. 100 du rendement théorique (258 g). La composition, déterminée par l'indice de réfraction du mélange dans l'hypothèse où il serait constitué uniquement par du chlorure de méthylvinyl-méthyle et du chlorure de trans crotyle, est de 68 p. 100 en primaire et 32 p. 100 en secondaire.

La rectification de 200 g de ce mélange ( $n_D^{25} = 1,4260$ ) sous pression réduite, dans une colonne à remplissage de 80 cm de hauteur, a donné les fractions suivantes :

<sup>(17)</sup> W. G. YOUNG et al., *Science*, 1953, 117.

<sup>(18)</sup> W. G. YOUNG et DEWOLFE, *Chem. Rev.*, 1956, 815.

(\*) *Remarque.* — La réaction est considérablement accélérée par l'addition de petites quantités de chlorures métalliques tels que chlorures mercurique, ferrique, cuivrique.

Têtes de distillation.	9 g
Fraction I : $\hat{E}_{201}$ : 28,5-29° C ; $n_D^{25} = 1,4123$	61 g
Fraction II : $\hat{E}_{201}$ : 29°-49,5° C ; $n_D^{25} = 1,4226$	12 g
Fraction III : $\hat{E}_{201}$ : 49,5-50° C ; $n_D^{25} = 1,4324$	97 g
Queue de distillation : $n_D^{25} = 1,4367$	16 g
Rétention de la colonne.	5 g

Toutes les fractions ainsi que les queues de distillation ont été contrôlées et trouvées exemptes d'acide chlorhydrique.

En considérant les têtes de distillation comme chlorure secondaire et les queues, ainsi que la rétention, comme chlorure primaire trans, nous aboutissons au rapport Primaire/Secondaire = 61,5/38,5. Or les queues de distillation ont un indice trop fort ( $n_D^{25} = 1,4367$ ). L'analyse montre qu'il s'agit de chlorure primaire, à moins d'attribuer la faible différence entre le chlore trouvé et le chlore calculé à la présence d'un dichlorure qui justifierait l'indice trop fort.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 53,0; H, 7,90; Cl, 39,27, 39,42. — *Calc.* : C, 53,05; H, 7,79; Cl, 39,16.

Mais l'hypothèse de la présence d'une petite quantité de chlorure de crotyle cis peut expliquer aussi les faits. C'est ainsi que nous avons été amené à comparer les spectres I.-R. du chlorure de crotyle trans obtenu dans cette préparation (1), du chlorure de crotyle trans obtenu par éthérisation de l'alcool trans par le chlorure de thionyle (2) et du chlorure de crotyle cis (3) (fig. 2).

Le chlorure cis (3) possède à  $753\text{ cm}^{-1}$  une large bande caractéristique. Cette bande est pratiquement inexistante dans le chlorure trans (2). Par contre, elle est nettement présente dans le chlorure « trans » (1) obtenu par éthérisation du méthylvinyl-carbinol par l'acide chlorhydrique. Cette quantité de cis dans le trans peut être estimée à moins de 2 p. 100.

b) *Chlorures de cis- et trans-crotyle à partir des alcools correspondants.* — Le mode opératoire étant le même pour les deux isomères, nous donnons, à titre d'exemple, celui ayant servi pour la préparation du chlorure trans.

L'alcool trans (0,42 mol, 31 g), la tributylamine (0,45 mol, 84 g) et l'éther anhydre sont placés dans un ballon à trois tubulures. Le chlorure de thionyle (\*) (0,45 mol, 54 g) est ajouté goutte à goutte, en refroidissant le ballon dans un bain de glace.

Après la fin de l'addition, le mélange réactionnel est jeté sur de la glace pilée, la couche éthérée séparée par décantation, lavée et séchée sur  $\text{CaCl}_2$ . L'éther est éliminé et le chlorure est distillé très rapidement

(\*) Eastman Kodak White Label, purifié selon COTTELE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 1380.



sous pression réduite. Le rendement en produit brut avant rectification est de 90 p. 100.

La rectification est faite sous pression réduite dans une colonne à remplissage de 40 cm de hauteur munie d'un déflegmateur maintenu à  $-25^{\circ}\text{C}$ . Le chlorure de trans-crotyle  $n_{\text{D}}^{25} = 1,4323$  représente 98,5 p. 100 du produit brut, le reste étant vraisemblablement du chlorure de méthylvinyl-méthyle.

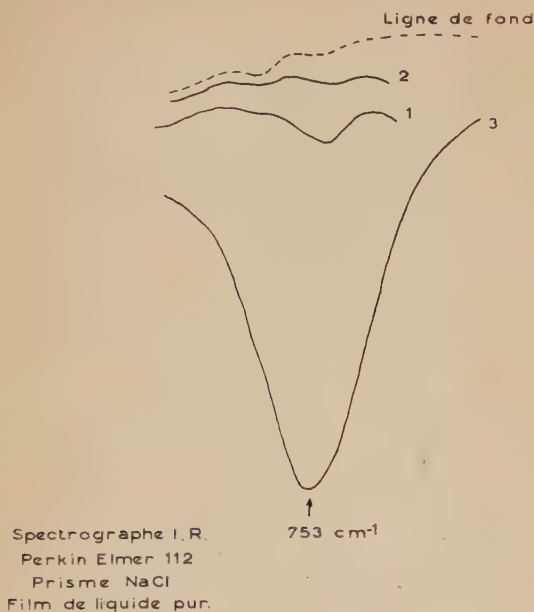


Fig. 2. — Comparaison du chlorure de crotyle cis pur (3), trans pur (2) et du chlorure de crotyle « trans » obtenu par étherification chlorhydrique du méthylvinylcarbinol (1).

c) *Analyses et constantes physiques.* — 1. CHLORURE DE MÉTHYL-VINYLMÉTHYLE ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ ).

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 53,20 ; H, 7,92 ; Cl, 38,92. — Calc. : C, 53,05 ; H, 7,79 ; Cl, 39,16.

$\bar{E}_{770} = 64,6^{\circ}\text{C}$ . Litt. <sup>(8)</sup> <sup>(19)</sup>.  $\bar{E}_{751} = 63,4-63,5^{\circ}\text{C}$ .  $\bar{E}_{200} = 24,2-24,6^{\circ}\text{C}$  ;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4150$ . Litt. <sup>(19)</sup> ;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,4150$  ;  $d_4^{20} = 0,9024$ .

2. CHLORURE DE TRANS-CROTYLE ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ ).

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 52,88 ; H, 7,89 ; Cl, 39,27. — Calc. : C, 53,05 ; H, 7,79 ; Cl, 39,16.

<sup>(19)</sup> J. D. ROBERTS, W. G. YOUNG et S. WINSTEIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2163.

$\bar{E}_{770} = 84,6^{\circ} \text{C}$ .  $\bar{E}_{300} = 46,5-47^{\circ} \text{C}$ . Litt. <sup>(19)</sup> (7).  $\bar{E}_{191} = 45,6-45,7^{\circ} \text{C}$ .  
 $\bar{E}_{752} = 84,8^{\circ} \text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4350$ . Litt. <sup>(19)</sup>;  $n_D^{20} = 1,4351$ ;  $d_4^{20} = 0,9292$ . Litt. (7);  
 $d_4^{20} = 0,9295$ .

### 3. CHLORURE DE CIS-CROTYLE ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ ).

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 53,06 ; H, 7,92 ; Cl, 39,08. — Calc. : C, 53,05 ; H, 7,79 ; Cl, 39,16.

$\bar{E}_{770} = 85,1^{\circ} \text{C}$ .  $\bar{E}_{300} = 47^{\circ} \text{C}$ . Litt. (7).  $\bar{E}_{758} = 84,1^{\circ} \text{C}$ ;  $n_D^{20} = 1,4390$ .  
 Litt. (7);  $n_D^{20} = 1,4390$ ;  $d_4^{20} = 0,9447$ . Litt. (7);  $d_4^{20} = 0,9426$ .

d) *Spectres infra-rouges*. — Parmi les critères physiques de pureté des trois chlorures sur lesquels ont porté nos mesures, il est utile d'ajouter quelques remarques concernant leur spectre I.-R.

Le chlorure secondaire présente une bande d'absorption correspondant à la vibration de valence  $\text{—CH=CH}_2$  à  $1\,643\text{ cm}^{-1}$ . Cette même vibration se retrouve dans les chlorures primaires cis et trans respectivement à  $1\,655\text{ cm}^{-1}$  et  $1\,668\text{ cm}^{-1}$ . Notons que ces fréquences sont abaissées par rapport aux fréquences correspondantes des alcools de départ, cet abaissement étant probablement dû à l'influence de l'halogène en  $\alpha$ .

Dans la région de  $925\text{ cm}^{-1}$ , le chlorure secondaire présente une forte bande d'absorption due à la vibration de déformation du CH vinylique, qui donne d'ailleurs un harmonique à  $1\,852\text{ cm}^{-1}$ . Dans la même région, les chlorures primaires ne présentent aucune bande d'absorption.

Le chlorure primaire trans présente une vibration de déformation gauche à  $963\text{ cm}^{-1}$  et le chlorure primaire cis une bande caractéristique à  $753\text{ cm}^{-1}$ , ce qui confirme les données de Kitson <sup>(20)</sup>.

Les bandes d'absorption à  $925\text{ cm}^{-1}$  pour le chlorure de méthylvinyl-méthyle, à  $963\text{ cm}^{-1}$  pour le chlorure de trans-crotyle et  $753\text{ cm}^{-1}$  pour le chlorure de cis-crotyle sont suffisamment fortes et se situent dans des régions du spectre très peu encombrées. De ce fait, elles peuvent être considérées comme des bandes-clefs et servir à toute détermination quantitative de la composition du mélange de ces trois chlorures ainsi qu'à une évaluation du degré de leur pureté.

## CHAPITRE II

### Soude alcoolique.

Il est connu depuis longtemps que les solutions alcooliques de soude ou de potasse se comportent comme des solutions d'éthylate alcalin. Il a même été établi par spectroscopie infra-rouge <sup>(21)</sup> que l'eau formée

<sup>(20)</sup> KITSON, *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 1471.

<sup>(21)</sup> WILLIAMS et BOST, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 251.



par dissolution d'hydroxyde de sodium dans l'éthanol correspondait à une transformation de l'hydroxyle en éthoxyle, supérieure à 75 p. 100.

En général, l'action de la soude alcoolique sur un éther halohydrique conduit au dérivé éthoxylé : parfois il se forme un mélange de produits éthoxylés et hydroxylés <sup>(22)</sup>, <sup>(23)</sup>, <sup>(24)</sup>, <sup>(25)</sup>, <sup>(26)</sup>, <sup>(27)</sup>. C'est ainsi que la potasse alcoolique transforme le bromure d'allyle en oxyde d'éthyle et d'allyle et non en alcool allylique ; de même, l'hydrolyse du chlorure d'allyle par la potasse aqueuse concentrée conduit à au moins autant d'oxyde d'allyle que d'alcool allylique.

Si les réactions de double décomposition entre l'éthylate de sodium et un éther halohydrique ont souvent fait l'objet d'études cinétiques en vue d'établir leur mécanisme <sup>(19)</sup>, <sup>(28)</sup>, les réactions analogues utilisant la soude alcoolique n'ont pratiquement fait l'objet de mesures cinétiques que dans des milieux fortement hydratés.

Or, dans ces conditions, les comparaisons des vitesses de réaction des ions hydroxyle et éthoxyle sur un composé donné perdent beaucoup de leur signification, en raison de la nature différente des milieux réactionnels.

Ces considérations nous ont incité à effectuer une étude cinétique systématique de la réaction entre un éther halohydrique et la soude alcoolique, en fonction de la température, de la concentration et de la teneur en eau du milieu.

Ces expériences ont montré que l'ordre de la réaction n'est pas entier et égal à deux, dans le cas général. A la température la plus faible et la concentration la plus forte, l'ordre apparent est intermédiaire entre deux et trois.

Sans méconnaître l'importance, dans ces conditions expérimentales, de la variation de la force ionique du milieu, au cours de la réaction, il est significatif de constater que les essais cinétiques avec l'éthylate de sodium ne présentent aucune perturbation.

En augmentant la température et la dilution, l'ordre expérimental s'approche de l'ordre deux. Finalement, aux plus fortes températures et dilutions ( $T = 80^{\circ}\text{C}$  et conc. =  $N/36$ ), l'ordre expérimental devient rigoureusement égal à deux et la valeur numérique du coefficient de vitesse est pratiquement identique à celle calculée pour l'éthylate de sodium, dans les mêmes conditions expérimentales.

Dans le tableau I figurent quelques essais cinétiques qui illustrent les ordres perturbés évoqués ci-dessus, ainsi que leur évolution vers un ordre deux parfait.

<sup>(22)</sup> FARMER et al., *J. Chem. Soc.*, 1927, 2937.

<sup>(23)</sup> CH. PRÉVOST, *Comptes Rendus*, 1927, **184**, 458.

<sup>(24)</sup> PUBOVIK, *C. A.*, 1948, **42**, 1556 ; 1949, **43**, 2158, 5737.

<sup>(25)</sup> ULTEE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1949, **68**, 352.

<sup>(26)</sup> Y. POCKER, *J. Chem. Soc.*, 1958, 915.

<sup>(27)</sup> E. WALLS, *Bol. Inst. Quim. Univ. Nacion. Auton. Mexico*, 1958, **40**, n° 1, 3.

<sup>(28)</sup> CATCHPOLE et E. D. HUGHES, *J. Chem. Soc.*, 1948, 6.

A titre de comparaison figurent aussi deux essais cinétiques effectués dans les mêmes conditions expérimentales, mais avec l'éthylate de sodium au lieu de la soude.

**I. Méthode expérimentale.** — Les essais cinétiques ont été effectués suivant la technique des « ampoules scellées » dans un thermostat constant à moins de  $1/10^{\circ}\text{C}$ .

L'alcool utilisé était d'abord traité par la soude en pastilles, puis distillé ; additionné ensuite de sodium métallique, il était porté à reflux pendant douze heures avec du phthalate d'éthyle. Finalement, après

TABLEAU I

NaOH alc. T = $40^{\circ}\text{C}$ Conc. = N	NaOH alc. T = $60^{\circ}\text{C}$ Conc. = N/10	EtONa T = $60^{\circ}\text{C}$ Conc. = N/36	NaOH alc. T = $80^{\circ}\text{C}$ Conc. = N/36	EtONa T = $80^{\circ}\text{C}$ Conc. = N/36
$K_2 \times 10^4$ mol. <sup>-1</sup> l.sec <sup>-1</sup>	$K_2 \times 10^4$ mol. <sup>-1</sup> l.sec <sup>-1</sup>	$K_2 \times 10^4$ mol. <sup>-1</sup> l.sec <sup>-1</sup>	$K_2 \times 10^4$ mol. <sup>-1</sup> l.sec <sup>-1</sup>	$K_2 \times 10^4$ mol. <sup>-1</sup> l.sec <sup>-1</sup>
2,60	22,7	26,9	145	145
2,42	20,8	26,0	147	144
2,32	20,0	26,0	147	145
2,24	19,6	25,8	147	141
2,13	19,2	25,7	147	141
2,10	18,9	25,2	147	141
2,17	18,9	26,3	145	142
2,17	19,6	26,0	146	142
2,16	19,6	26,3	146	143
2,16	18,9	26,0	147	142

une distillation rapide, il était rectifié dans une colonne à remplissage de 110 cm de hauteur.

Les mélanges hydroalcooliques ont été préparés par pesée de l'eau ajoutée à l'alcool.

Les solutions alcooliques d'halogénure organique ont été préparées par pesée juste avant l'emploi et le « chlore total » ainsi que l'absence de « chlore libre » vérifiés avant chaque essai.

Les titres des solutions de soude alcoolique ont été établis par acidimétrie. Dans chaque essai cinétique, les deux réactifs étaient en quantités stœchiométriques.

Au temps  $t$ , l'ampoule scellée était retirée du thermostat et brisée dans un mélange de trempe à  $T = 0^{\circ}\text{C}$  et contenant 50 cm<sup>3</sup> d'éther et 150 cm<sup>3</sup> d'eau. Le chlore minéralisé était dosé dans la phase aqueuse par la méthode de Charpentier Volhard. Les résultats des mesures étaient exacts et reproductibles à moins de 1 p. 100 en valeur absolue.

Chaque courbe cinétique comportait, en moyenne, une dizaine de mesures.



II. — **Étude en fonction de la concentration et de la température.** — Le composé halogéné utilisé dans cette étude est le chlorure de crotyle trans. Nous avons effectué des essais cinétiques aux températures de 40° C, 50° C, 60° C, 70° C et 80° C et aux concentrations N, N/2, N/3, N/5, N/10 et N/36.

III. — **Étude en fonction de la teneur en eau du milieu.** — En partant de conditions expérimentales dans lesquelles la soude alcoolique agit avec un coefficient de vitesse constant dans le temps et égal à celui de l'éthylate, nous avons cherché à établir l'influence de la teneur en eau du milieu, sur la vitesse et la nature de cette réaction.

Les essais cinétiques ont été effectués à  $T = 80^{\circ}\text{C}$  avec une concentration de soude égale à celle de l'halogénure organique (N/36), les additions d'eau se faisant par quantités correspondant à N/36, 2 N/36, 3 N/36.

Les premières additions d'eau ont montré que :

1° l'ordre 2, remarquablement constant en milieu anhydre, fait place à des coefficients de vitesse décroissant dans le temps ;

2° la vitesse commence par décroître légèrement et cela ne peut être uniquement imputable à un déplacement d'équilibre entre ions éthoxyle et hydroxyle. En effet, le phénomène a lieu pour de très faibles quantités d'eau ; pour les additions d'eau ultérieures, la vitesse passe par un minimum et devient fonction lentement croissante de la teneur en eau.

En poursuivant les additions d'eau, d'une part, la vitesse initiale de la réaction croît rapidement, par un effet du milieu important, d'autre part, les perturbations observées de l'ordre cinétique s'atténuent. Pour des teneurs en eau voisines de 3 N, l'ordre deux devient à nouveau remarquablement constant.

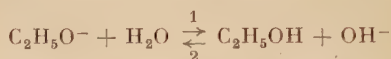
Dans le tableau II figurent, à titre d'exemple, quelques essais cinétiques qui montrent le passage d'un ordre deux très perturbé pour des faibles concentrations d'eau à des ordres deux constants dans le temps pour des mélanges plus riches en eau.

TABLEAU II. —  $T = 80^{\circ}\text{C}$ . Conc.  $\text{NaOH} = \text{RX} = \text{N}/36$ .

Conc. $\text{H}_2\text{O}$ Temps minutes	$\frac{5\text{N}/36}{K_2 \times 10^4}$ $\text{mol.}^{-1} \text{ l. sec}^{-1}$	$\frac{4\text{N}}{K_2 \times 10^4}$ $\text{mol.}^{-1} \text{ l. sec}^{-1}$	$\frac{16\text{N}}{K_2 \times 10^4}$ $\text{mol.}^{-1} \text{ l. sec}^{-1}$
20	138	181	558
40	133	182	565
60	130	182	566
90	108	181	568
120	110	182	575
150	108	182	575
180	105	182	572

La figure 3 montre la variation de la vitesse initiale de la réaction en fonction de la teneur en eau du milieu. Les vitesses initiales ont été calculées à partir du coefficient de vitesse, lorsque celui-ci était constant dans le temps ; dans le cas contraire, les vitesses initiales ont été obtenues par la méthode de la tangente à l'origine des courbes cinétiques.

**IV. — Étude théorique de la réaction. Discussion des résultats expérimentaux.** — Si nous désignons par  $\alpha/\beta$  le rapport des vitesses de réaction de l'ion éthoxyle et de l'ion hydroxyle sur un éther halo-hydrique, les résultats expérimentaux rappelés au début de ce chapitre exigent à la fois que  $\alpha/\beta$  soit très supérieur à 1 et que l'équilibre :



soit beaucoup moins déplacé dans le sens 1 que permettraient de le prévoir les constantes de dissociation de l'eau ( $10^{-15,4}$ ) et de l'éthanol ( $\simeq 10^{-18}$ ) ordinairement admises pour des températures voisines de  $20^\circ\text{C}$  ; en d'autres termes, la constante  $K = K_{\text{eau}}/K_{\text{alcool}}$  devrait être sensiblement inférieure au rapport  $10^{2,6}$ , déduit de ces données.

Il nous a paru utile de faire appel à nouveau aux considérations cinétiques et de tenter la mise en équation du problème.

Appelons  $C$  la concentration initiale en  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  avant toute addition d'eau ; après addition de celle-ci, nous avons toujours :

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] + [\text{OH}^-] = C.$$

Si  $x$  est, au bout du temps  $t$ , la concentration de chlore minéralisé, il reste dans le milieu réactionnel :

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]_t + [\text{OH}^-]_t = C - x.$$

Si, d'autre part, nous appelons  $\alpha$  et  $\beta$  les coefficients de vitesse de réaction des ions éthoxyle et hydroxyle sur  $\text{RCl}$ , l'équation différentielle de la vitesse est :

$$v = \frac{dx}{dt} = (C - x)[\alpha[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-] + \beta[\text{OH}^-]].$$

Mais  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$  et  $[\text{OH}^-]$  sont unies par la relation :

$$K[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-][\text{H}_2\text{O}] = [\text{OH}^-][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}].$$

En résolvant ce système, nous arrivons à l'équation différentielle :

$$V = \frac{dx}{dt} = (C - x)^2 \frac{\alpha + \beta K[\text{H}_2\text{O}]/[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{1 + K[\text{H}_2\text{O}]/[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

qui montre que la réaction doit rester du second ordre dans le temps avec une constante apparente :

$$K' = \frac{\alpha + \beta K[H_2O]/[C_2H_5OH]}{1 + K[H_2O]/[C_2H_5OH]}$$

L'étude de la courbe donnant  $x$  en fonction de  $t$  ne peut donc nous fournir que la valeur de  $K'$  et non celle de  $K$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ .

Essayons maintenant de donner une explication plausible aux perturbations que l'on observe pour les faibles quantités d'eau et qui disparaissent d'ailleurs dès que la concentration en eau devient environ 3 N, la réaction acquérant alors un ordre deux rigoureux dans le temps.

Nous avons remarqué que lorsque la quantité d'eau est faible, le chlorure de sodium précipite dans le milieu réactionnel, lorsque la réaction a progressé de 30 p. 100 environ ; cette précipitation coïncide avec des perturbations sur la courbe cinétique.

Il est raisonnable de supposer que les ions présents dans le milieu sont, en l'absence d'eau, solvatés par des molécules d'alcool. Tant qu'il n'y a pas d'eau, la précipitation de NaCl ne libère qu'une quantité d'alcool négligeable qui ne saurait modifier le terme  $[C_2H_5OH]$  dans l'expression de la vitesse de réaction.

S'il y a très peu d'eau, une partie des molécules d'eau, remplaçant sélectivement les molécules d'alcool de solvation, échapperait à l'équilibre :



mais NaCl n'étant pas complètement insoluble et la réaction n'étant pas poussée à 100 p. 100, il y aurait toujours assez d'ions en solution pour retenir par solvation la presque totalité de l'eau ajoutée ; dans ces conditions, la précipitation de NaCl ne modifie donc pas la vitesse.

Les quantités d'eau augmentant, à un moment les ions sont, à l'origine, en concentration encore suffisante pour accaparer la plus grande partie de l'eau ajoutée ; mais alors, la précipitation au cours de la réaction du NaCl libérera assez de molécules d'eau, soit pour déplacer légèrement l'équilibre éthoxyle-hydroxyle, soit pour compléter les cortèges de solvat des molécules n'ayant pas encore réagi. Dans le cas du déplacement d'équilibre, cela se traduit par un ralentissement de la vitesse car  $\alpha > \beta$  comme nous l'établirons par la suite. En ce qui concerne les cortèges de solvat formés par des molécules d'eau, ils peuvent gêner la mobilité des ions et entraver l'accès du siège de la substitution. Nous avons retrouvé ce même phénomène, plus accentué, dans l'action du nitrate d'argent en milieu hydroacétonique sur les mêmes composés allyliques.

Il est très probable que ce phénomène intervienne beaucoup plus que la variation de la force ionique, dans les perturbations observées avec la soude alcoolique à basses températures et fortes concentrations ; il est en effet remarquable qu'avec l'éthylate, donc en absence totale



d'eau, ces perturbations sont, soit inexistantes, soit négligeables.

Les deux phénomènes — solvation et déplacement d'équilibre — se traduisent donc par un ralentissement.

Enfin, si la quantité d'eau continue à augmenter, il arrive un moment où l'eau libérée par la précipitation du NaCl devient négligeable par rapport au terme  $[H_2O]$  et la perturbation disparaît ; il est en effet significatif que la réaction reprenne l'ordre deux dans le temps, avant que la quantité d'eau présente n'empêche la précipitation de NaCl.

**V. — Étude de l'équilibre éthoxyle-hydroxyle. Détermination des constantes  $K$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ .** — La discussion ci-dessus des données cinétiques offre une interprétation plausible des perturbations observées. Toutefois, si nous admettons pour  $K$  une valeur compatible avec les phénomènes cités en tête de ce chapitre, la zone perturbée n'est pas la plus intéressante pour l'étude de l'équilibre éthoxyle et hydroxyle, seules les expériences conduites avec beaucoup d'eau auront un poids effectif dans la suite.

Si nous admettons la constante  $K$  indépendante du milieu, nous aurons à chaque instant :

$$V = dx/dt = (C - x)^2 \cdot \frac{\alpha + \beta K[H_2O]/[C_2H_5OH]}{1 + K[H_2O]/[C_2H_5OH]}.$$

Pour  $t = 0$ , la vitesse initiale s'exprime :

$$V_i = C^2 \cdot \frac{\alpha + \beta K[H_2O]/[C_2H_5OH]}{1 + K[H_2O]/[C_2H_5OH]}.$$

Si  $\alpha$  et  $\beta$  étaient indépendants du milieu, trois expériences auraient suffi pour calculer  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $K$ , en tenant compte seulement des vitesses initiales. Mais  $\alpha$  et  $\beta$  sont fonction du milieu ; s'il n'en était pas ainsi,  $V_i$  serait une fonction décroissante de la concentration en eau du milieu, car  $\alpha > \beta$ . Or, la vitesse de la réaction croît rapidement avec la teneur en eau.

Mettre en équation l'influence du milieu sur une vitesse réactionnelle est une entreprise hasardeuse. Nous avons préféré faire une hypothèse supplémentaire : « Toute variation de la vitesse initiale, due à une variation du milieu réactionnel, se répercute proportionnellement sur les coefficients de vitesse de réactions de type très voisin SN(PN<sub>2</sub>). »

Dès lors, il suffit de substituer à l'ion éthoxyle un ion de même nature mais non susceptible d'hydrolyse ; nous avons choisi l'ion acétate.

Nous avons constaté que la vitesse initiale de la réaction de l'acétate de sodium s'accélère lentement au début, rapidement par la suite, en ajoutant des quantités d'eau croissantes dans le milieu réactionnel. Nous avons donc établi des abaques représentant les vitesses initiales

de la réaction avec l'acétate, en fonction de la concentration d'eau, et des abaques analogues pour la réaction avec l'éthylate.

L'hypothèse émise permet de calculer des vitesses corrigées, c'est-à-dire qu'à la vitesse  $V_i$  de l'éthylate, en présence d'une quantité d'eau donnée, nous faisons correspondre une vitesse fictive  $V'_i$  telle que :

$$V'_i = V_i \frac{V_i(\text{Acétate anhydre})}{V_i(\text{Acétate} + \text{eau})}.$$

Cela revient à considérer les vitesses qui correspondraient dans le milieu « alcool pur » à des ions éthoxyle et hydroxyle, dans les proportions d'équilibre qu'impose la présence de l'eau, en s'affranchissant de l'influence de cette dernière sur le milieu. Les  $\alpha$  et  $\beta$  sont ainsi corrigés et constants. Il suffirait alors de quelques expériences pour déterminer  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $K$ . Nous avons préféré faire appel, pour plus de sûreté, à une méthode graphique.

En négligeant la contraction du mélange eau-alcool et la dilatation thermique qui, d'ailleurs, se compensent partiellement, la concentration de l'alcool en présence d'une quantité  $y$  d'eau est, en molécules-gramme par litre :

$$\frac{1\ 000 - 18y}{57,5}.$$

Remplaçons cette valeur dans la relation donnant  $V'_i$  :

$$V'_i = C^2\beta \times \frac{10^3\alpha/\beta + (57,5K - 18\alpha/\beta)y}{10^3 + (57,5K - 18)y}.$$

Cette fonction, que nous appellerons  $F(y)$ , représente une hyperbole équilatère. Nous avons tracé cette hyperbole, par approximations successives, et nous avons constaté une coïncidence remarquable entre les points expérimentaux et la courbe tracée (fig. 4). Ceci justifie *a posteriori* les hypothèses émises dans cette étude, à savoir constance de  $K$  et effet proportionnel du milieu, sur les vitesses de 3 réactions SN(PN<sub>2</sub>).

Dès lors, la discussion de cette hyperbole amène la solution immédiate du problème. En effet :

$$F(0) = \alpha C^2 = 24,1/216 \times 10^4$$

$$F(55,5) = \beta C^2 = 2,0/216 \times 10^4$$

et

$$\alpha/\beta = 12$$

ce qui signifie que l'ion éthoxyle réagit 12 fois plus vite que l'ion hydroxyle sur le composé allylique considéré, c'est-à-dire le chlorure de crotyle trans.

D'autre part, en appelant  $Z$  la sous-tangente à l'hyperbole au point  $(0, \alpha)$ , on a :

$$Z = \left[ \frac{F}{dF/dy} \right]_0 = \left[ \frac{V'_i}{dV'_i/dy} \right]_0.$$

Le calcul conduit à une relation très simple :

$$K = [ROH]/Z(\alpha - \beta).$$

Comme la valeur  $Z$  peut être déduite graphiquement, nous pouvons finalement atteindre  $K$ . De plus, comme la relation ci-dessus est sans dimensions, toute question d'échelle du graphique se trouve éliminée.

Pour l'alcool éthylique, nous avons trouvé à  $T = 80^\circ \text{C}$  :

$$Z = 4,8 \quad \text{et} \quad K = 4,0$$

ce qui signifie que l'alcool est 4 fois moins acide que l'eau et non 200, comme le ferait croire un raisonnement superficiel.

Cette divergence s'explique par le fait que  $K$  (eau) est généralement déterminé dans l'eau et  $K$  (alcool) dans l'alcool. Notre méthode donne  $K = K(\text{eau})/K(\text{alcool})$  rapportée à un même milieu.

Nous avons voulu essayer l'applicabilité de cette méthode à la détermination des constantes  $K(\text{eau})/K(\text{méthanol})$  et  $K(\text{eau})/K(\text{alc. allylique})$ . Nous avons constaté que, dans les deux cas, il y avait concordance très satisfaisante entre l'hyperbole théorique et les points expérimentaux.

Pour le méthanol à  $T = 80^\circ \text{C}$ , nous avons trouvé :

$$Z = 9,7; \quad K(\text{eau})/K(\text{méthanol}) = 4,2 \quad \text{et} \quad \alpha/\beta = 2,6.$$

Pour l'alcool allylique à  $T = 80^\circ \text{C}$ , nous avons trouvé :

$$Z = 5,6; \quad K(\text{eau})/K(\text{alc. allylique}) = 3,0 \quad \text{et} \quad \alpha/\beta = 8.$$

Ce travail était déjà fort avancé lorsque nous avons eu connaissance d'une étude indépendante <sup>(29)</sup> sur le même problème. Les auteurs de cette étude, en utilisant une méthode colorimétrique, ont établi que le rapport des constantes de dissociation de l'eau et de l'éthanol est inférieur à 10, ce qui confirme, au moins qualitativement, les résultats que nous avons atteints.

*Comparaison des structures.* — Les résultats des mesures cinétiques effectuées avec le chlorure de crotyle cis et le chlorure de méthylvinyl-méthyle sont conformes à ceux obtenus avec le chlorure de crotyle trans; en effet, la soude alcoolique et l'éthylate de sodium agissent avec des vitesses égales sur chacun des métamères dans les conditions expérimentales utilisées ( $T = 80^\circ \text{C}$  et conc. =  $N/36$ ).

Les coefficients de vitesse sont résumés ci-dessous :

(29) CALDIN et LONG, *J. Chem. Soc.*, 1954, 3737.



	$K_2 \times 10^4$ en $\text{mol.}^{-1} \text{ l. sec}^{-1}$	
	Soude alcoolique	Éthylate de sodium
Chlorure de crotyle cis. . . . .	189	189
Chlorure de crotyle trans. . . . .	143	146
Chlorure de méthylvinylméthyle . . . . .	7,6	7,6

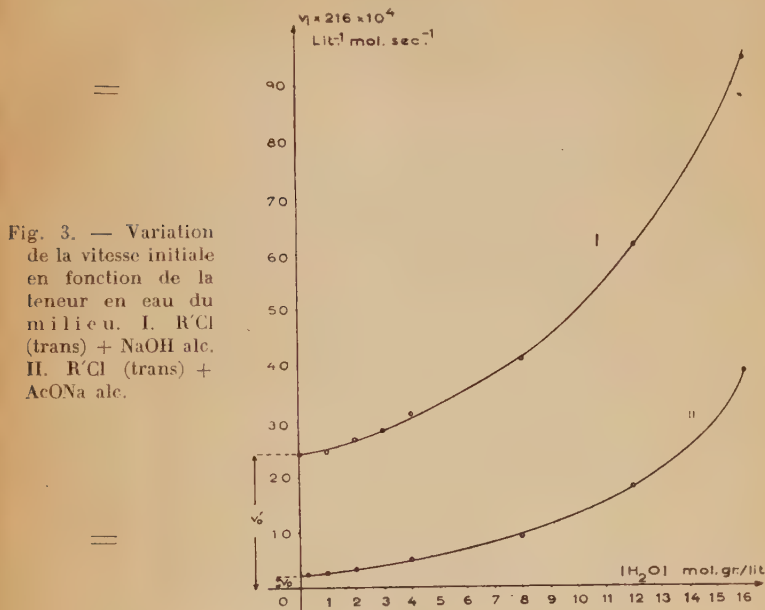
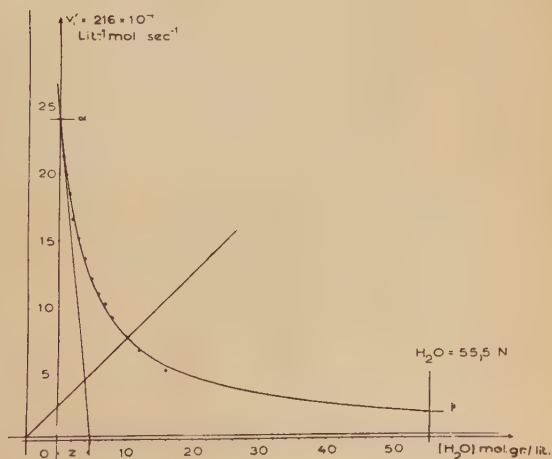


Fig. 4. — Variation de la fonction  $F(y)$ . Trait plein : courbe théorique ; points : résultats expérimentaux.



Les vitesses se placent donc, pour les trois métamères, dans l'ordre décroissant : cis, trans, et secondaire. Cette séquence de vitesse est conforme à l'accessibilité du carbone fonctionnel, telle qu'elle apparaît sur les modèles moléculaires (Leybold).

### CHAPITRE III

## Nitrate d'argent en milieu hydroacétonique.

Nous abordons dans ce chapitre l'étude d'une réaction explorée depuis longtemps par plusieurs auteurs et d'aspect cinétique complexe. Il s'agit de l'action des sels d'argent sur les halogénures organiques.

Disons d'emblée que les réactions faisant intervenir des sels d'argent sont généralement cataloguées dans le groupe  $SN_1$ . Le rôle des sels d'argent est considéré comme purement catalytique <sup>(30)</sup>, et leur effet se manifeste par l'accélération d'une réaction de substitution monomoléculaire ou d'une isomérisation de l'halogénure organique <sup>(31)</sup>. Ces affirmations reposent sur de nombreux travaux qui soulignent tous la complexité de la réaction et qui précisent que l'action catalytique provient surtout de l'halogénure d'argent qui se forme dans le milieu réactionnel.

Il est évident que, dans ces conditions, l'ordre cinétique, ainsi que la constante de vitesse de la réaction perdent beaucoup de leur signification.

Avant de définir une ligne directrice dans cette étude de la réaction, il est utile de formuler deux remarques.

1° Les réactions des halogénures organiques avec les sels d'argent peuvent débiter en milieu homogène ou hétérogène, mais finissent par évoluer, dans la grande majorité des cas, en milieu hétérogène. Néanmoins, il apparaît que la simplification la plus avantageuse du problème consiste à partir d'un milieu initial homogène.

2° Il est important de savoir dans quelle mesure l'effet catalytique de l'halogénure d'argent précipité au cours de la réaction se manifeste toujours, dans quelle mesure il est possible de définir les paramètres dont cet effet dépend et si l'on peut éventuellement en tenir compte. A défaut d'une étude aussi complète que complexe, il est nécessaire de choisir, si possible, des conditions expérimentales telles que cet effet ne se manifeste pas d'une façon appréciable.

Nous avons donc entrepris des mesures de vitesses en milieu hydro-

---

<sup>(30)</sup> C. K. INGOLD, Réf. (2), 335.

<sup>(31)</sup> W. G. YOUNG et DEWOLFE, Réf. (11), 787.

acétonique, à des concentrations, températures et teneurs en eau qui nous assuraient dans tous les cas, un milieu initial homogène.

Ces premières mesures nous ont montré que les courbes cinétiques correspondent, dans la plupart des cas, à des ordres réactionnels simples et constants, avec une très bonne approximation, ce qui implique que l'effet catalytique était, soit absent, soit très faible.

Les conditions requises étaient donc réunies, pour une étude cinétique plus détaillée de la stœchiométrie de la réaction, de l'effet du milieu, de la comparaison des structures des halogénures organiques utilisés et finalement par une tentative de corrélation des données expérimentales dans le but de définir un schéma réactionnel cohérent.

### I. — Méthode expérimentale.

L'halogénure organique approprié est pesé dans une fiole jaugée. L'acétone anhydre, préparée selon Conant et Kirner<sup>(32)</sup> et contrôlée par spectrographie I.-R.<sup>(33)</sup>, est ajoutée jusqu'au trait de jauge à une température de 20° C.

Des quantités définies du mélange hydroacétonique sont prélevées au moyen d'une burette au 1/10 de centimètre cube et introduites dans des bouteilles à fermeture étanche. A ce moment, le nitrate d'argent en solution aqueuse est ajouté au moyen d'une pipette de précision. Ces bouteilles sont placées dans un thermostat constant à moins de 1/10° C et laissées pendant environ 60 minutes, afin que s'établisse l'équilibre des températures. Au temps zéro, chaque bouteille est sortie du thermostat et additionnée de 1 cm<sup>3</sup> de la solution acétonique du chlorure organique de titre approprié. Le temps écoulé entre la sortie de la bouteille et son retour au thermostat est égal à 60 secondes.

Au temps  $t$ , la bouteille est retirée du thermostat et son contenu versé dans un mélange de trempe à  $T = 0^{\circ}\text{C}$  et contenant 50 cm<sup>3</sup> d'éther et 150 cm<sup>3</sup> d'eau. La couche éthérée s'empare du chlorure organique, tandis que le nitrate d'argent qui n'a pas réagi est dosé par la méthode de Charpentier-Volhard, dans la phase aqueuse.

Le chlore total du chlorure organique de départ est contrôlé par analyse et le titre de la solution par dosage à « temps infini ».

La solution de nitrate d'argent est préparée par pesée.

Le contrôle de la méthode de trempe donne des résultats exacts et reproductibles à moins de 1 p. 100 en valeur absolue.

La correspondance entre les titres de sulfocyanure de potassium et de nitrate d'argent est contrôlée avant chaque essai cinétique. Chaque essai comporte une dizaine de mesures.

Le calcul des constantes de vitesses est fait à partir de la courbe

(32) CONANT et KIRNER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 232.

(33) LUCCHESI, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4229.



chlore minéralisé en fonction du temps, sur une partie correspondant en général entre 20 et 70 p. 100 du chlore minéralisé.

Les volumes réactionnels dans les essais cinétiques ont été choisis tels que la phase vapeur représente environ 2,5 p. 100 du volume total.

*Résultats expérimentaux.* — Dans le tableau III sont réunis, à titre d'exemple, les résultats analytiques de mesures cinétiques de trois essais

TABLEAU III

Temps minutes	Primaire trans		Secondaire		Primaire cis	
	Cl p. 100	$K_2 \times 10^4$	Cl p. 100	$K_2 \times 10^4$	Cl p. 100	$K_2 \times 10^4$
10	20,50	155	17,50	128	7,0	42,8
20	34,5	158	30,0	128	13,0	44,8
30	43,5	154	39,0	128	18,0	43,9
60	60,0	150	56,0	127	30,5	43,5
90	69,5	152	65,0	124	40,0	44,5
120	75,0	150	71,5	125	47,5	45,2
150	79,0	150	76,0	127	53,0	45,2
180	82,0	152	79,0	125	56,5	45,2
Moyenne :		152,5		126,5		44,2

faits avec les trois chlorures métamères et le nitrate d'argent en quantités stœchiométriques. La teneur en eau du milieu hydroacétonique est de 2,78 p. 100 en volume, les concentrations en réactifs de N/36 et la température de 40° C.

Les mêmes essais ont été faits à  $T = 50^\circ \text{C}$  et dans des milieux de teneurs en eau variables. Dans tous les cas, l'ordre deux était de rigueur.

**A. Stœchiométrie de la réaction ; entités participant à la phase lente.** — L'ordre deux de la réaction étant établi, nous avons essayé de définir le nombre et la nature des entités participant à la phase

TABLEAU IV

Essai N°	Concentrations	$K_2 \times 10^4$	$V_1 \times 10^7$
5	1 RX, 1 $\text{AgNO}_3$ .	79,3	57,9
11	1 RX, 1/2 $\text{AgNO}_3$ .	71,2	26,0
14	1 RX, 1/2 $\text{AgNO}_3$ , 3/2 $\text{KNO}_3$ .	73,3	26,8
13	1/2 RX, 1/2 $\text{AgNO}_3$ , 3/2 $\text{KNO}_3$ .	69,0	12,6
10	1/2 RX, 1 $\text{AgNO}_3$ .	73,8	27,0
7	2 RX, 1 $\text{AgNO}_3$ .	93,9	137,2
6	1 RX, 2 $\text{AgNO}_3$ .	120,6	176,2

lente et cinétiquement décelables. La méthode employée consiste à faire varier la concentration des réactifs antagonistes et à rechercher la répercussion de ces variations sur la vitesse de la réaction. Dans le tableau IV sont résumés les résultats obtenus avec le chlorure de crotyle trans à  $T = 40^{\circ}\text{C}$  et pour une teneur en eau du milieu de 10,81 p. 100 en volume.

Les essais n<sup>o</sup> 5, 11 et 10 ont été reproduits en opérant en présence de  $\text{HNO}_3$ . Aucune variation sensible de la vitesse n'a été observée.

Ces résultats appellent quelques remarques.

— 1. Pour un même rapport de concentration entre l'halogénure organique et le nitrate d'argent, les vitesses présentent un certain écart et la vitesse la plus grande correspond toujours à la concentration en nitrate d'argent la plus forte. Ces écarts sont d'autant plus notables que les concentrations sont plus fortes.

— 2. Contrairement à ce que l'on observe dans d'autres réactions bimoléculaires (<sup>34</sup>), la vitesse initiale augmente avec la concentration.

— 3. La vitesse de la réaction dans les conditions expérimentales utilisées n'est pas sensible à l'addition d'ion nitrate soit sous forme de nitrate de potassium, soit sous forme d'acide nitrique.

**Ordres partiels.** — Les ordres partiels ont été calculés d'après la relation :

$$\frac{dr}{dt} = k[\text{RX}]^{\alpha}[\text{Ag}^+]^{\beta}$$

$$\alpha \text{ ou } \beta = \frac{\log (-dC_1/dt) - \log (-dC_2/dt)}{\log C_1 - \log C_2}$$

Les vitesses instantanées aux concentrations  $C_1$  et  $C_2$  que nous avons utilisées sont les vitesses au temps zéro (vitesses initiales) calculées en se servant de la constante de vitesse de toute la courbe cinétique.

Dans le tableau suivant sont consignés les résultats de plusieurs déterminations.

*Ordres partiels.*

en $\text{Ag}^+$	en RX
1,15	1,24
1,11	1,17
1,60	1,05
1,38	1,09
1,36	
1,10	
Moyenne : 1,28	Moyenne : 1,14

(<sup>34</sup>) MOELWYN-HUGHES, *The Kinetics of Reactions in Solution*. Clarendon Press, 1947, p. 128.

D'après ces chiffres, nous pouvons conclure que l'ion argent et l'halogénure organique participent à la phase lente avec sensiblement le même ordre partiel et que cet ordre est voisin de 1.

**Influence de l'anion porteur d'argent.** — Ce qui précède suggère que l'anion accompagnant l'argent ne doit avoir aucune influence sur la vitesse, puisque les seules entités cinétiquement décelables, intervenant dans la phase lente, sont l'ion argent et l'halogénure organique. C'est effectivement ce que l'on observe pour des milieux de teneur en eau suffisante. Lorsque le milieu réactionnel contient 43 p. 100 d'eau, les nitrate, chlorate, fluorure et perchlorate d'argent réagissent avec la même vitesse. Ceci cesse d'être vrai lorsque la teneur en eau descend à environ 10 p. 100. Tandis que le nitrate et le chlorate d'argent réagissent sensiblement à la même vitesse, le perchlorate d'argent réagit avec une vitesse plus faible d'environ 25 p. 100. De plus, l'ordre de la réaction, dans ce dernier cas, n'est plus égal à deux, mais intermédiaire entre deux et trois.

On peut donc conclure qu'avec le perchlorate d'argent, la phase lente ne fait pas intervenir seulement l'ion  $\text{Ag}^+$  et l'halogénure organique mais, aussi, partiellement, l'ion perchlorate.

Nous nous réservons de montrer dans la discussion des résultats comment ces écarts trouvent leur place dans un schéma réactionnel simple.

**B. Influence de la teneur en eau du milieu réactionnel.** — L'eau, constituant indispensable du mélange réactionnel puisqu'il assure la solubilisation du nitrate d'argent, permet aussi des variations de milieu contrôlables, lesquelles, à l'étude, se sont avérées significatives.

Nous avons d'abord opéré à température constante, temps constant, concentration de nitrate d'argent nulle et quantité d'eau variable. Le but était de voir dans quelle mesure l'eau ne peut pas hydrolyser l'halogénure organique, à des vitesses notables et perturber ainsi les vitesses, en présence de nitrate d'argent.

La figure 5 montre que, pour les milieux assez riches en eau, il y a un accroissement presque exponentiel de la vitesse, résultant d'un effet de milieu important.

Ensuite, nous avons opéré en présence de quantités stœchiométriques de nitrate d'argent et d'halogénure organique et de quantités variables d'eau. Nous constatons que les premières additions d'eau font décroître la vitesse. Cette dernière passe par un minimum autour de 10 p. 100 et, ensuite, elle croît rapidement (fig. 6).



$[H_2O] = 2,78$	p. 100	$K_2 = 152,5 \times 10^4$
5,55	»	105
8,33	»	97,15
11,1	»	97,9
43,24	»	580
81	»	1 400

Nous retrouvons ici le phénomène observé dans l'action de la soude alcoolique sur les mêmes chlorures.

L'explication la plus simple consiste à admettre que les faibles variations d'eau, au départ, ont pour effet de solvater les entités réagissantes. Il s'agit d'un phénomène fin, à l'échelle de la molécule. Mais, au fur et à mesure que les quantités d'eau augmentent, d'une part, les cortèges de solvat sont complétés, d'autre part, il y a un effet macroscopique de milieu qui annule le retard, minimum de la courbe, pour devenir prépondérant par la suite et accélérer énormément la vitesse de la réaction.

Un phénomène analogue a été observé dans un travail antérieur. On voit sur les courbes cinétiques <sup>(35)</sup> une nette diminution de la vitesse mais, apparemment, d'autres complications l'ont soustrait à l'attention des auteurs. Il a été aussi observé avec d'autres mélanges binaires de constituants solvantant et non solvantant <sup>(36)</sup>. Sans chercher à lui conférer un caractère général, le fait qu'il se manifeste dans le cas présent éclaire jusqu'à un certain point l'aspect complexe de l'étude de la réaction, en fonction des concentrations.

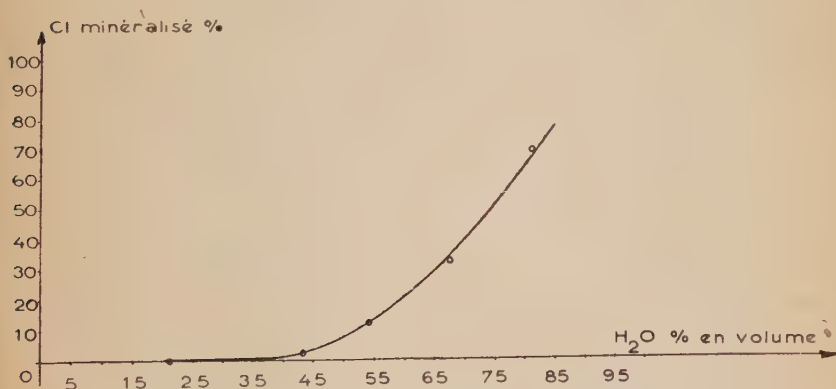


Fig. 5. — Influence de l'eau sur la vitesse de minéralisation du chlore.  $T = 40^\circ \text{C}$ . Temps = 30 minutes. Milieu : hydroacétonique conc.  $R'Cl$  (trans) = N/36.

<sup>(35)</sup> Ch. PRÉVOST et BOYER, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 785.

<sup>(36)</sup> E. MELENDEZ, *Recherches inédites*.

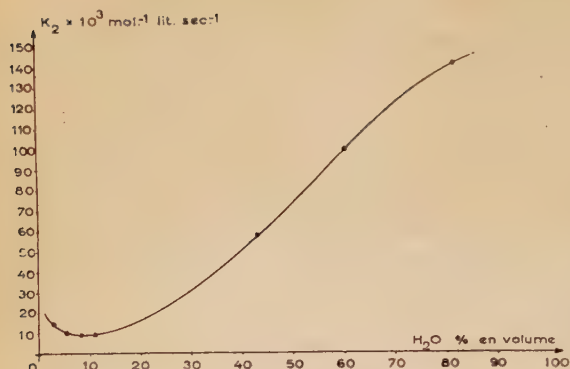


Fig. 6. — Variation de la vitesse de réaction en fonction de la teneur en eau du milieu :  $T = 40^{\circ} \text{C}$  conc.  $\text{R'Cl (trans)} = \text{conc. NO}_3\text{Ag} = \text{N}/36$ . Milieu hydroacétique.

Une étude quantitative étant prématurée, nous nous bornerons à montrer que, qualitativement, il est possible de trouver le début d'une explication simple de ce qui paraissait inextricable.

En effet, étudions la variation de la constante de vitesse (ou de la vitesse initiale) en fonction d'un nombre  $N$  exprimant le rapport entre le nombre de molécules d'eau et le nombre des entités réagissantes. Ceci nous permet d'étudier le phénomène de deux façons :

- 1) Faire varier  $N$  en gardant le nombre des entités réagissantes (concentration) constant, en augmentant la quantité d'eau.
- 2) Faire varier  $N$  en gardant la quantité d'eau constante, en modifiant les concentrations de nitrate d'argent et d'halogénure organique.

TABLEAU V

Essai N°	Entité réagissante	$K_2 \times 10^4$	N
<i>RX et AgNO<sub>3</sub> constants — H<sub>2</sub>O variable</i>			
$T = 40^{\circ} \text{C}$			
200	1 RX, 1 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 1 Ag <sup>+</sup> .	97,9	74,1
232	» »	97,15	55,6
231	» »	105	37,4
229A	» »	152,5	18,5
<i>RX et AgNO<sub>3</sub> variables — H<sub>2</sub>O constant</i>			
$T = 40^{\circ} \text{C}$			
11	1 RX, 1/2 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 1/2 Ag <sup>+</sup> .	71,2	111,1
10	1/2 RX, 1 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 1 Ag <sup>+</sup> .	73,8	88,9
5 (*)	1 RX, 1 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 1 Ag <sup>+</sup> .	89,3	74,1
7	2 RX, 1 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 1 Ag <sup>+</sup> .	93,9	55,6
6	1 RX, 2 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 2 Ag <sup>+</sup> .	120,6	44,5

(\*) Cet échantillon contenait une faible quantité de cis.

La comparaison des figures 7 et 8 fait ressortir une similitude frappante. Il s'avère que, lorsque les concentrations des réactifs antagonistes varient, même en gardant la même concentration initiale d'eau, la concentration d'eau « effective » n'est pas la même. La solvation soustrait une partie de l'eau au milieu, et comme nous nous trouvons dans un domaine de concentration d'eau où l'encombrement des entités réagissantes par solvation a une grande répercussion sur la vitesse, il y a effectivement une variation de vitesse notable.

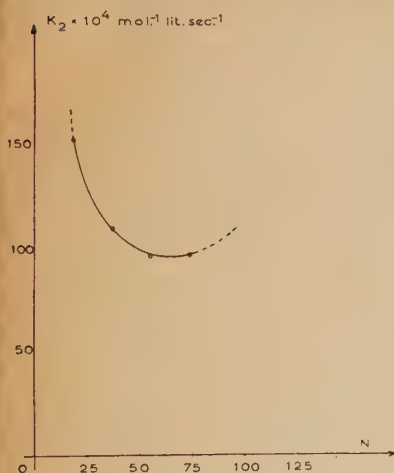


Fig. 7.

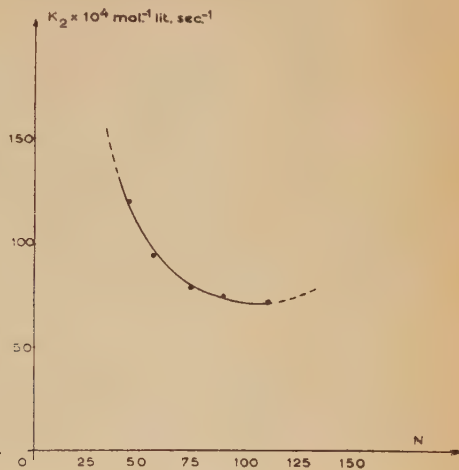


Fig. 8.

Fig. 7. — Variation de la vitesse de réaction en fonction du nombre de molécules d'eau ( $N$ ) pour 1 R'Cl, 1  $\text{NO}_3^-$ , 1  $\text{Ag}^+$ . Conc. R'Cl (trans) et  $\text{NO}_3\text{Ag}$  constante. Conc. d'eau variable.

Fig. 8. — Variation de la vitesse de réaction en fonction du nombre de molécules d'eau ( $N$ ) pour 1 R'Cl, 1  $\text{NO}_3^-$  et 1  $\text{Ag}^+$ . Conc. R'Cl (trans) et  $\text{NO}_3\text{Ag}$  variables. Conc. d'eau constante.

La valeur absolue de ce nombre  $N$  peut aussi avoir une signification. En admettant, en première approximation, que  $\text{RX}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Ag}^+$  ont un cortège de solvat composé du même nombre de molécules d'eau, ce nombre est pour le minimum de vitesse, voisin de 50.

Ainsi, l'augmentation de la vitesse avec la concentration peut s'expliquer qualitativement par une diminution de l'encombrement des entités réagissantes par les molécules d'eau. Quantitativement, la correction apportée par ces considérations réduit les écarts observés à peu près de moitié. L'écart qui subsiste est probablement dû au rôle de l'eau comme réactif. Ce rôle est indéniable et il peut prendre des proportions notables, lorsqu'on s'écarte des quantités stœchiométriques. Mais la



confirmation expérimentale de cette hypothèse exige des données autres que les mesures cinétiques. C'est pour cela que nous nous garderons, dans l'état actuel des choses, de tirer des conclusions définitives.

**C. Comparaison des structures.** — Après avoir précisé les conditions dans lesquelles une étude cinétique de la réaction peut être conduite, nous allons comparer maintenant le comportement de trois chlorures allyliques métamères dans leur réaction avec le nitrate d'argent en milieu hydroacétonique aux températures de 40° C et 50° C.

Le tableau VI résume les résultats obtenus.

TABLEAU VI

			[H <sub>2</sub> O] = 2,78 0/0	8,33 0/0	11,1 0/0
Chlorure de crotyle trans	{	T = 40° C	152,5	97,1	97,9
		T = 50° C	335	249	261,5
Chlorure de méthylvinyl-méthyle	{	T = 40° C	126,5	91,2	95,6
		T = 50° C	333	236	245
Chlorure de crotyle cis	{	T = 40° C	44,2	30	30
		T = 50° C	102	71,5	71,5

Prévost avait montré, au cours de quelques essais préliminaires, que les vitesses de réaction du chlorure de crotyle trans (souillé d'une faible quantité d'isomère cis) et du chlorure de méthylvinyl-méthyle sur le nitrate d'argent étaient, en première approximation, égales.

L'hypothèse avancée par Prévost pour expliquer l'égalité des vitesses du chlorure trans et du secondaire reposait sur une transmission intégrale des effets inductifs des substituants à travers un système allylique (vinylogie parfaite). Dès lors, toute différence de réactivité ne saurait s'expliquer que par des considérations stériques.

Les modèles moléculaires (Leybold) montrent que l'accessibilité du chlore est pratiquement la même pour le chlorure primaire trans et pour le chlorure secondaire. Mais pour le chlorure primaire cis, deux hydrogènes du groupe méthyle viennent, dans un état de rotation de la molécule, buter contre l'halogène. Ces atomes se présentent sur l'halogène non loin des deux orbitales libres de cet élément. On peut donc supposer qu'il se crée entre ces hydrogènes et l'halogène des liaisons, certainement de faible énergie, mais suffisantes pour fixer une position avantagée presque exclusive et pour soustraire deux des trois orbitales du chlore à l'action de l'ion argent. Il est donc raisonnable de prévoir une diminution de vitesse pour l'isomère cis par rapport au trans et cette diminution doit être de l'ordre de deux tiers.

Dans le tableau VII sont consignés les rapports des constantes de vitesse.

TABLEAU VII

	H <sub>2</sub> O = 2,78 o/o		8,33 o/o	11,1 o/o
$\frac{K_T}{K_S}$	T = 40° C	1,20	1,06	1,01
$\frac{K_T}{K_C}$	T = 50° C	1,01	1,05	1,07
$\frac{K_T}{K_C}$	T = 40° C	3,46	3,24	3,26
$\frac{K_T}{K_C}$	T = 50° C	3,28	3,48	3,66

De la comparaison de ces chiffres découlent quelques remarques :

1. Les rapports de vitessé sont conformes presque quantitativement à ceux prévus par l'hypothèse de départ, qui prévoit une corrélation très étroite entre l'accessibilité du chlore et la vitesse de la réaction. Il est toutefois utile de remarquer que, pour la température la plus basse et le milieu le moins riche en eau, le primaire trans est plus réactif que le secondaire. Ces différences s'estompent par une élévation de température ou par le passage à des milieux plus riches en eau.

2. Les trois chlorures présentent une diminution de vitesse du même ordre de grandeur — 30 p. 100 environ — lorsque la teneur en eau augmente dans certaines limites. Toutefois, le secondaire accuse une reprise de vitesse plus rapide lorsque la quantité d'eau croît, son minimum de vitesse se plaçant probablement aux concentrations d'eau les plus faibles. Le primaire trans vient ensuite et le primaire cis accuse le minimum le plus plat.

3. Une élévation de la température n'affecte pas les vitesses de réaction d'une façon identique, ni en fonction du métamère choisi, ni en fonction de la composition du milieu réactionnel. Pour les plus faibles teneurs en eau, c'est le secondaire qui a le plus fort coefficient de température et le primaire trans le plus faible. Pour les milieux les plus riches en eau, ces différences s'estompent.

Ces remarques concernent les faits expérimentaux directement accessibles à la mesure. Il est d'usage de calculer, à partir de ces données expérimentales, les paramètres de l'équation d'Arrhénius ainsi que les « grandeurs thermodynamiques » évaluées d'après la théorie de l'état de transition <sup>(37)</sup>.

Sans prétendre à une analyse plus fine, la traduction en ces termes des faits expérimentaux permet tout au plus d'explicitier certains aspects des phénomènes étudiés.

Dans le tableau VIII figurent les énergies d'activation d'Arrhénius, les facteurs de fréquence et les enthalpies, entropies et énergies libres d'activation.

<sup>(37)</sup> GLADSTONE, LAIDLER et EYRING, *The Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill, 1941.

TABLEAU VIII

	Milieu I [H <sub>2</sub> O] = 2,78 o/o	Milieu II 8,33 o/o	Milieu III 11,1 o/o
<i>Trans primaire</i>	$E_a = 15,8$	18,9	19,7
	$A = 1,68 \times 10^9$	$1,61 \times 10^{11}$	$5,91 \times 10^{11}$
	$\Delta H^\ddagger = 15,2$	18,3	19,1
	$\Delta S^\ddagger = -18,4$	-9,3	-6,8
	$\Delta F^\ddagger = 21,6$	21,8	21,8
<i>Secondaire</i>	$E_a = 19,4$	19,0	18,9
	$A = 4,81 \times 10^{11}$	$1,99 \times 10^{11}$	$1,53 \times 10^{11}$
	$\Delta H^\ddagger = 18,8$	18,5	18,3
	$\Delta S^\ddagger = -7,1$	-8,9	-9,4
	$\Delta F^\ddagger = 21,7$	21,9	21,9
<i>Cis primaire</i>	$E_a = 16,8$	17,4	17,4
	$A = 2,39 \times 10^9$	$4,6 \times 10^9$	$4,6 \times 10^9$
	$\Delta H^\ddagger = 16,2$	16,8	16,8
	$\Delta S^\ddagger = -17,7$	-16,4	-16,4
	$\Delta F^\ddagger = 22,3$	22,6	22,6

Les constantes de vitesse étant déterminées avec une erreur relative inférieure à 2 p. 100, les énergies enthalpies ou énergies libres sont connues à 0,6 kcal près, et elles sont exprimées en kcal.mol.<sup>-1</sup>. Les entropies sont connues à 1,5 U. E. près et elles sont exprimées en kcal. mol.<sup>-1</sup> deg.<sup>-1</sup>. L'état de référence est celui où, pour le milieu utilisé, la concentration est de 1 mol. par litre.

Ce tableau montre que les énergies d'activation (ou les enthalpies) dans le milieu I ne suivent pas pour les trois métamères la même séquence que les vitesses de réaction observées. Tandis que les  $E_a$  du primaire trans et du primaire cis sont voisines, celle du secondaire est nettement supérieure. Il a été montré <sup>(38)</sup> <sup>(39)</sup> que l'empêchement stérique entraîne souvent une augmentation de l'énergie d'activation. Sans invoquer pour le chlorure secondaire l'empêchement stérique, puisque le chlore est aussi accessible que dans le primaire trans, il est à remarquer que le carbone fonctionnel est certainement beaucoup plus encombré que le carbone correspondant du primaire. Mais il est à noter aussi, que pour le secondaire, la valeur élevée de l'énergie d'activation est largement compensée par une forte valeur du facteur de fréquence ou de l'entropie <sup>(40)</sup>.

C'est ainsi que pour le primaire trans et le secondaire, des compen-

<sup>(38)</sup> C. K. INGOLD et E. D. HUGHES, *Quart. Rev.*, 1948, vol. II, n° 2.

<sup>(39)</sup> WESTHEIMER et al., *J. Chem. Phys.*, 1946, 733 ; 1947, 252.

<sup>(40)</sup> M. MAGAT et al., *J. Chim. Phys.*, 1950, 915.



sations entre les termes énergétiques et les termes entropiques conduisent à des vitesses sensiblement égales. Quant au primaire *cis*, avec une énergie d'activation légèrement supérieure à celle du *trans* et une faible entropie, c'est lui qui réagit le plus lentement.

La comparaison de toutes les grandeurs relatives au chlorure *trans* en fonction de la teneur en eau du milieu, dans les limites assez restreintes, montre une brusque variation, tant sur les termes énergétiques, que sur les termes entropiques.

Cette variation rappelle un phénomène analogue rencontré dans l'étude de la réaction du bromure d'éthyle et de la triéthylamine dans des mélanges benzène-acétone <sup>(41)</sup>.

Plus on augmente la teneur du milieu en composant solvant, plus on augmente l'entropie de la réaction, tout au moins pour les faibles teneurs en composant solvant. Mais cette solvatation rend une attaque de l'ion  $\text{Ag}^+$  sur le chlore plus difficile. Il s'ensuit une augmentation de l'énergie d'activation et le résultat global se traduit par une diminution de vitesse de la réaction.

Quant au primaire *cis*, son entropie est pratiquement constante. Ceci confirme l'hypothèse d'une structure « figée » due à l'interaction des atomes d'hydrogène du méthyle en  $\gamma$  de l'halogène.

Les grandeurs relatives au chlorure secondaire ne présentent aucune variation brutale en fonction du milieu. L'énergie d'activation reste constante et n'accuse qu'une légère diminution de l'entropie, ce qui se traduit par un ralentissement de la vitesse en fonction du milieu. Ces différences sont faibles, mais elles sont dans un sens qui suggère un comportement différent tout au moins en ce qui concerne les effets de la solvation.

En somme, si la comparaison de l'ensemble de ces grandeurs permet de rendre compte de la séquence des vitesses observées ainsi que du sens de la variation en fonction de la teneur en eau, aucune de ces grandeurs, prise séparément, ne traduit le rapport des vitesses observées. L'accessibilité de l'ion chlore qui constitue une hypothèse de travail se vérifie expérimentalement, mais elle ne se traduit pas par un rapport spécifique, ni des facteurs de fréquence  $A$ , ni des facteurs stériques  $P$ , ni des entropies.

En effet, toutes ces grandeurs représentent, au mieux, l'évolution d'un système global, avec la molécule organique prise dans son ensemble avec le milieu et les phénomènes de solvation qu'il engendre.

Même en admettant que, dans ces grandeurs composites, tous les termes qui interviennent sont identiques pour les trois métamères,

---

<sup>(41)</sup> A. VON HEMPTINNE et A. BEKAERT, *Z. physik. Chem.*, 1895, **28**, 215 (cité dans Réf. <sup>(47)</sup>, p. 417).

sauf l'accessibilité de l'halogène, il n'y a aucune raison pour que leur rapport soit égal à celui des vitesses de réaction observées.

Il est aussi évident qu'un rapport de vitesse égal à l'unité n'entraîne pas nécessairement une égalité des énergies ou enthalpies d'activation.

## II. — Discussion des résultats.

Les résultats que nous venons d'exposer concernant les trois chlorures allyliques utilisés montrent qu'il est possible de s'affranchir, avec une approximation satisfaisante, de l'action perturbatrice du précipité d'halogénure d'argent, par un choix approprié des conditions expérimentales.

Néanmoins, il semble ressortir des travaux de plusieurs auteurs que l'effet catalytique du chlorure d'argent existe et se fait surtout sentir en milieux hydroxylés et à des températures assez voisines de la température ambiante <sup>(42)</sup> <sup>(43)</sup> <sup>(44)</sup> <sup>(45)</sup> <sup>(46)</sup> <sup>(47)</sup> <sup>(48)</sup>. Si, dans ces conditions, l'accélération de la vitesse par l'halogénure d'argent peut être admise, il est beaucoup moins certain qu'il s'agisse d'une catalyse de surface. Il est établi que les chlorures de métaux, tels que Hg, Fe, Cu, et, à un degré moindre, Li, peuvent, en milieu homogène, soit initier, soit accélérer des réactions d'échange ou d'isomérisation avec les trois méta-mères allyliques dont nous nous sommes servi pour ne citer que ceux-là <sup>(49)</sup>. Leur action trouve une explication cohérente dans le fait qu'une partie du travail — souvent la majeure partie — nécessaire à la rupture ou simplement au relâchement de la liaison carbone-chlore est effectuée par une attaque électrophile de ces métaux sur l'halogène de la molécule organique.

Il est aussi établi que les sels d'argent solubles se comportent de la même façon. En ce qui concerne les halogénures d'argent insolubles, qui sont toujours présents dans le milieu réactionnel, il est à noter que l'existence de monomolécules AgCl en solution a été démontrée, et leur caractère homéopolaire souligné <sup>(50)</sup>.

D'autre part, des micelles (AgX)<sub>n</sub> avec *n* relativement faible peuvent éventuellement jouer le même rôle que les sels solubles. Il s'avère qu'il n'est pas indispensable d'évoquer une action de surface et, à plus forte raison, une action mixte, ions Ag<sup>+</sup> adsorbés par AgX réagissant

<sup>(42)</sup> G. SENTER, *J. Chem. Soc.*, 1910, 346 ; 1911, 95.

<sup>(43)</sup> DONNAN et POTTS, *J. Chem. Soc.*, 1910, 1882.

<sup>(44)</sup> BURKE et DONNAN, *Trans.*, 1904, 85, 555.

<sup>(45)</sup> J. W. BAKER, *J. Chem. Soc.*, 1937, 987.

<sup>(46)</sup> KAPPANNA, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1935, 2, 512.

<sup>(47)</sup> E. D. HUGHES, C. K. INGOLD et MASTERMAN, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1236.

<sup>(48)</sup> W. COWDREY, E. D. HUGHES et C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1243.

<sup>(49)</sup> C. GEORGIOULIS, *Recherches inédites*.

<sup>(50)</sup> JONTE et MARTIN jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 2052.

avec RX sur la surface du précipité <sup>(46)</sup>, pour justifier une accélération de la vitesse.

D'ailleurs, dans certains cas, ce que l'on peut appeler une « accélération » de la réaction peut être dû à la méthode de mesure. En effet, la précipitation de AgX entraîne dans certains cas des quantités non négligeables de AgNO<sub>3</sub> et les soustrait au dosage de Ag<sup>+</sup> soluble <sup>(35)</sup>. A ces complications s'en ajoutent souvent d'autres qui concernent plus particulièrement la dissociation du sel d'argent. Griffiths et al. <sup>(51)</sup> ont montré que dans divers solvants purs ou dans des mélanges binaires solvant organique-eau, la dissociation des sels d'argent n'est pas un phénomène simple.

Mais alors que la présence de l'eau a pour but de simplifier les données cinétiques, parfois elle entraîne des complications imprévues. Ceci est dû aux rôles multiples que les molécules d'eau peuvent assumer dans le milieu réactionnel.

En partant d'un milieu non polaire ou simplement sensiblement moins polaire que l'eau, il y a un domaine où l'accroissement de la concentration en eau se manifeste par un retard de la vitesse de la réaction dû à la solvation des réactifs antagonistes. Cette solvation, même si elle n'est pas complète, modifie les données stériques autour du siège de la substitution, comme, d'ailleurs, elle diminue l'efficacité des attaques en freinant les réactifs dans leurs mouvements. Donc, pour de faibles quantités d'eau, dans un milieu anhydre et peu polaire, il y a un effet retardateur.

Cette solvation peut, lorsqu'elle devient complète, c'est-à-dire lorsque la concentration en eau augmente, se manifester sous la forme d'une catalyse spécifique en apportant une contribution électrophile qui affaiblit la liaison C-X. D'ailleurs, cette augmentation de la teneur en eau entraîne une modification profonde de la nature du milieu réactionnel, notamment de la constante diélectrique. Le résultat, en ce qui concerne la vitesse de la réaction, est un effet accélérateur important.

Les courbes cinétiques des figures 5 et 6 constituent une ample confirmation de ces considérations. Finalement l'eau peut assumer une dernière fonction, surtout lorsque — comme dans le cas des sels d'argent les plus solubles — le cation est pourvu d'un pouvoir électrophile élevé et l'anion d'un pouvoir nucléophile faible.

Dans ces conditions, les molécules d'eau peuvent concurrencer efficacement le réactif antagoniste dans l'acte de substitution. Plusieurs exemples figurent dans la littérature. Néanmoins, il apparaît que, dans tous les cas cités, le soin n'a pas été pris de vérifier si les produits finaux obtenus ne résultent pas d'une hydrolyse (ou solvolysé) des produits de la réaction entre l'halogénure organique et le sel d'argent.

<sup>(51)</sup> GRIFFITHS et al., *J. Chem. Soc.*, 1954, 686 ; 1955, 1208.

A la suite de ces remarques, il convient d'ajouter quelques considérations concernant l'influence de la structure de l'halogénure organique sur la vitesse de la réaction. Considérons les trois métamères allyliques utilisés. En milieu hydroacétonique à faible teneur d'eau, la séquence de vitesse s'établit : Primaire trans  $\simeq$  Secondaire  $>$  Primaire cis.

En milieu alcoolique : Primaire trans  $>$  Secondaire <sup>(52)</sup>.

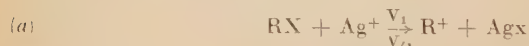
Ceci suggère que ce n'est pas toujours le caractère primaire secondaire ou tertiaire de la liaison carbone-chlore qui règle la vitesse de l'attaque électrophile.

Il peut déterminer simplement le travail à fournir pour que cette liaison soit, ou bien rompue, ou suffisamment relâchée pour que la réaction ait lieu après la « rencontre »  $\text{Ag}^+$ -halogène. L'accessibilité de ce dernier doit contribuer à la probabilité de cette « rencontre » et se répercuter par conséquent sur la vitesse de la phase lente.

Après cette discussion qualitative de la vitesse, examinons l'ordre de la réaction. Dans le domaine des réactions faisant intervenir des sels d'argent, il arrive fréquemment de trouver des ordres allant de 1 à 3, entiers ou fractionnaires. Écartons de la discussion les ordres inférieurs à 2 et supérieurs à 3. En effet, sans chercher à leur attribuer des schémas réactionnels simples, il est facile de constater que les premiers correspondent à des particularités structurales de la molécule organique, tandis que les seconds font intervenir des milieux réactionnels, dans lesquels la dissociation du sel d'argent, ainsi que les interactions électroniques de ce dernier avec le solvant sont mal connues <sup>(35)</sup> <sup>(53)</sup> <sup>(54)</sup>.

Envisageons donc des ordres compris entre deux et trois, entiers ou fractionnaires, dans des cas faisant intervenir des molécules organiques simples et des milieux assurant une dissociation pratiquement complète du sel d'argent.

Admettons, ce qui paraît établi, que la réaction débute par une attaque de  $\text{Ag}^+$  sur l'halogène de la molécule organique. Deux possibilités se présentent suivant la fragilité de la liaison C-X, la nature du milieu réactionnel et la température.



Dans le cas (a), l'ordre deux est de rigueur, la vitesse dépend de  $\text{Ag}^+$  et RX et ne dépend pas de l'anion porteur d'argent (tableaux III et IV). Il doit se traduire, quant à la nature des produits formés, soit

<sup>(52)</sup> OAE et VANDERWERF, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2724.

<sup>(53)</sup> Ch. PRÉVOST et SINGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **47**, 1068.

<sup>(54)</sup> HAMMOND et HAWTHORNE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 704.



par une racémisation totale si le carbone fonctionnel est asymétrique, soit par une synionie parfaite si R est allylique. De plus, si le solvant peut réagir avec  $R^+$  en entrant en compétition efficace avec Y, l'anion accompagnant  $Ag^+$ , il faut s'attendre à un mélange de produits ( $RY + R$  (solvant)).

Le cas (a) constitue l'image classique de la réaction avec des sels d'argent. Examinons maintenant le cas (b). Pour ce faire, il est nécessaire de préciser deux points. Nous avons utilisé à plusieurs reprises et à propos de la détermination des entités participant à la phase lente l'expression d'entités « cinétiquement décelables ». En effet, l'ordre de la réaction découle directement de la mesure expérimentale et n'intéresse que les entités réactionnelles dont la variation de la concentration est accessible à la méthode de mesure utilisée. D'autre part, le problème de savoir quelle doit être la différence de vitesses entre une « phase lente » et une « phase rapide » pour que l'on puisse négliger la seconde par rapport à la première n'a pas été souvent apprécié. Il est raisonnable de penser que, lorsque cet écart n'est pas trop grand, il existe des conditions expérimentales telles qu'elles amènent la « phase lente » légèrement accélérée, et la « phase rapide » légèrement retardée, à participer toutes les deux à l'ordre expérimental de la réaction.

Cet ordre, si les deux phases acquièrent la même vitesse à la précision de la mesure expérimentale, sera égal à trois, si les trois entités réactionnelles sont cinétiquement décelables. Si les deux phases ont des vitesses voisines, mais non pas égales, on peut s'attendre à un ordre expérimental intermédiaire entre deux et trois. Les différences observées avec le perchlorate d'argent (voir page 41) trouvent aussi une explication. En effet, le perchlorate est l'entité la plus dépourvue de pouvoir nucléophile. On peut donc s'attendre à ce qu'une « phase rapide » faisant intervenir l'ion perchlorate soit considérablement retardée. Parmi tous les anions porteurs d'argent, le perchlorate doit donc être celui qui accuse le plus facilement une participation à l'ordre expérimental, soit intermédiaire entre 2 et 3, soit même 3. C'est effectivement ce que l'on observe expérimentalement <sup>(54)</sup>.

Ces considérations impliquent que les produits de la réaction présentent des différences notables avec ceux obtenus dans le cas (a). Effectivement, il arrive, avec des composés actifs, d'obtenir des produits avec inversion de configuration ou racémisation partielle au lieu de la racémisation totale <sup>(55)</sup>. Si R est un radical allylique, la distribution des produits peut s'écarter de celle prévue par la synionie parfaite <sup>(56)</sup>. C'est, en dernier ressort de la configuration stérique ainsi que de la

<sup>(54)</sup> KORNBLUM et HARDIES, *Abstracts of the 130th meeting of the Am. Chem. Soc.*, 1956, 2-0.

<sup>(56)</sup> C. GEORGIOULIS, *Recherches inédites*.

répartition des charges sur le complexe intermédiaire, que dépendra la nature des produits formés. C'est un cas typique de mésomécanisme <sup>(57)</sup> <sup>(58)</sup>.

## CHAPITRE IV

### Éthanololyse.

La dernière partie de ce travail concerne la réaction des trois chlorures allyliques métamères avec l'éthanol dans des conditions solvolytiques. Au premier abord, une telle réaction paraît fort simple. Les réactifs de départ, ainsi que les produits de la réaction, sont solubles, ce qui assure un milieu réactionnel homogène.

Malheureusement, c'est cette simplicité même des données expérimentales qui prive l'expérimentateur d'autant de possibilités d'étude directe des facteurs qui définissent le schéma réactionnel de la solvololyse. En effet, la seule variation de concentration cinétiquement décelable est celle de l'halogénure organique. Ceci n'implique pas nécessairement que la phase lente soit monomoléculaire ; mais, en admettant qu'elle ne le soit pas, il n'y a pas de moyens cinétiques simples qui permettent la détermination de sa moléolarité.

Apparemment, il ne reste donc que la nature des produits formés dans la réaction solvolytique, seule ressource pour essayer de définir un schéma réactionnel. C'est la solution adoptée très fréquemment, mais elle n'est pas à l'abri de toute critique. En effet, elle conduit à la conception dualiste de l'École Anglaise : produits transposés, mécanisme  $SN_1$ , produits non transposés, mécanisme  $SN_2$ . Or, d'une part le rapport de métamérie qui fixerait le taux de transposition n'est pas connu et, d'autre part, ce taux est différent si l'on part d'un métamère primaire ou secondaire.

A ces difficultés de principe s'en ajoutent d'autres purement expérimentales. En effet, pendant la solvololyse, il y a formation d'acide chlorhydrique. Il est établi que ce composé isomérisé les chlorures de départ. La vitesse de cette isomérisation dans les conditions expérimentales de la solvololyse n'a pas été déterminée ; elle peut être faible, mais suffisante pour jeter le doute sur la filiation des produits de la réaction des produits de départ. Il se pose donc le problème de son élimination. Certains auteurs <sup>(28)</sup> le neutralisent, au fur et à mesure, par une solution d'éthylate de sodium, en présence d'un indicateur coloré ; d'autres <sup>(8)</sup> opèrent en présence d'un sel minéral, carbonate de calcium. Comme ce dernier est inefficace en milieu anhydre, ils sont amenés à ajouter de l'eau au milieu réactionnel, ce qui modifie sensiblement les données mêmes du problème.

<sup>(57)</sup> Ch. PRÉVOST et C. GEORGOULIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, **24**, 1185.

<sup>(58)</sup> Ch. PRÉVOST, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, **24**, 1489.

Dans les deux cas, l'incertitude subsiste et les données cinétiques perdent, dans ces conditions, beaucoup de leur signification.

D'ailleurs, les données cinétiques sont entachées d'une autre erreur. Le solvant hydroxylé est étherifiable par l'acide chlorhydrique formé. Les mesures qui portent généralement sur le chlore minéralisé, en fonction du temps, sont donc fausses par défaut. Généralement, cette perturbation est considérée comme faible.

Néanmoins, il nous a paru utile de reprendre l'étude cinétique de la solvolysé, d'essayer d'obtenir des grandeurs cinétiques précises, d'opérer ensuite en présence d'un adjuvant qui éliminerait l'acide formé sans modifier les données cinétiques précédemment définies. Ce n'est qu'en possession de ces résultats que l'on peut envisager une étude rigoureuse de la nature des produits formés dans la réaction solvolytique.

### I. — Cinétique de la solvolysé sans adjuvant.

L'étude cinétique de la solvolysé sans adjuvant a été conduite en utilisant la technique des ampoules scellées (voir chapitre : soude alcoolique), la réaction étant suivie par la mesure du chlore minéralisé en fonction du temps.

La vitesse de la réaction est relativement faible, même à la température de 80° C, ce qui impose des essais cinétiques de longue durée. Cette particularité se trouve à l'origine d'une constatation expérimentale qui nous a amené à modifier quelque peu les perspectives de ce travail. En effet, le coefficient de vitesse, d'ordre 1, calculé d'après la relation  $K = 1/t [\log_n a/a - x]$  reste sensiblement constant au début de la courbe cinétique, jusqu'à un taux de chlore minéralisé de l'ordre de 10 p. 100 : ensuite, il décroît systématiquement. Ce phénomène a déjà été observé <sup>(59)</sup> et attribué à l'éthérification du solvant hydroxylé par l'hydracide formé au cours de la solvolysé. Mais son ampleur n'a pas été saisie, peut-être parce que seulement les débuts des courbes cinétiques ont été étudiés. En prolongeant un essai dans le temps, nous avons obtenu, pour les trois métamères, des courbes cinétiques semblables à celle représentée sur la figure 9 (I).

Sur le même graphique figure la courbe d'éthérification de l'éthanol par l'acide chlorhydrique, obtenue par mesure directe, dans des conditions expérimentales identiques à celles utilisées pour l'étude de la solvolysé (II).

Il apparaît de ces résultats que :

1° les courbes cinétiques, chlore minéralisé en fonction du temps, sont d'abord croissantes, passent par un maximum et décroissent lentement pour tendre vers une limite située aux environs de 5 p. 100 de chlore minéralisé ;

<sup>(59)</sup> C. A. VERNON, *J. Chem. Soc.*, 1954, 4462.

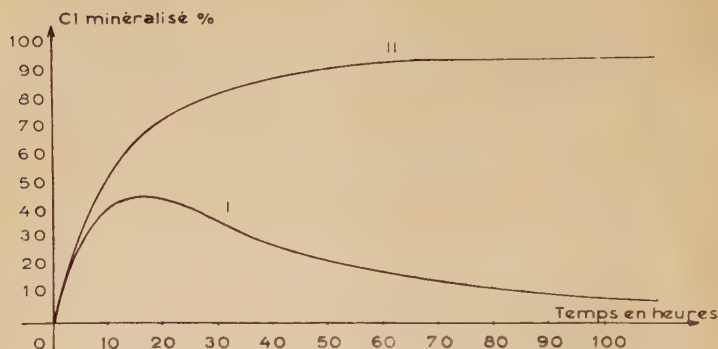


Fig. 9. — I. Éthanolysé sans adjuvant. Chlorure de crotyle (trans) conc. = N/36. T. = 80° C. II. Éthérification chlorhydrique du solvant. Conc. HCl = N/36. T. = 80° C.

2° la vitesse de la réaction d'éthérification de l'éthanol par l'acide chlorhydrique, non seulement n'est pas négligeable, mais elle est plus grande, ou du même ordre de grandeur, que les vitesses de solvolysé apparentes des trois corps étudiés.

Il est évident que, dans ces conditions, la mesure directe du chlore minéralisé ne correspond plus au degré d'avancement de la réaction solvolytique.

Une solution immédiate du problème est l'emploi d'un adjuvant qui éliminerait l'hydracide. Mais il est possible d'envisager une autre solution : considérer la perturbation apportée par l'éthérification du solvant comme partie d'un système cinétique complexe et en tenir compte dans le calcul de la constante de vitesse de la réaction solvolytique.

## II. — Étude théorique de la solvolysé sans adjuvant.

La réaction de solvolysé est assimilable, dans les conditions expérimentales utilisées, et du point de vue cinétique, à une réaction irréversible et du premier ordre.



De même, on peut admettre que, dans les mêmes conditions expérimentales, la réaction :



est pratiquement totale dans le sens I.

L'ensemble peut être représenté par une suite de deux réactions



irréversibles et du premier ordre, la mesure expérimentale portant sur la quantité B.



Des systèmes analogues ont été traités dans le cas où la mesure expérimentale porte sur un produit commun des deux réactions <sup>(60)</sup> et dans le cas où elle porte sur C <sup>(61)</sup>.

La difficulté majeure est due au caractère transcendant des formes intégrées des équations cinétiques. En adoptant les notations de Frost et Pearson <sup>(62)</sup>, la variation de la quantité B est représentée par <sup>(63)</sup> :

$$\beta = \frac{1}{K-1} (e^{-\tau} - e^{-K\tau}) \quad \beta = \frac{B}{A_0} = \frac{\text{conc. au temps } t}{\text{conc. au temps zéro}}$$

$$K = \frac{K_2}{K_1} \quad \tau = K_1 \cdot t.$$

Un calcul analogue à celui élaboré par Swain <sup>(60)</sup> permet de construire par approximations successives des abaques  $\beta = f(\tau)$  pour diverses valeurs de  $\beta$ . En effet, pour une valeur donnée de  $\beta$  et de K, il est possible de calculer  $\tau$  en se servant d'une valeur probable  $\tau_0$  et d'évaluer l'erreur commise  $\varepsilon$  par la relation :

$$\varepsilon = \frac{\beta(K-1) + e^{-K\tau_0} - e^{-\tau_0}}{K \cdot e^{-K\tau_0} - e^{-\tau_0}}.$$

Cette valeur  $\tau$  est plus proche de la valeur réelle que celle utilisée pour le calcul initial. Un nouveau calcul identique en utilisant  $\tau$  comme valeur de départ conduira à un résultat plus précis. Il est possible aussi d'avoir des valeurs de  $\tau$  constantes à 4 ou 5 décimales correspondant pour un  $\beta$  donné à toute une série de valeurs de K.

La superposition de deux de ces abaques relatifs à deux valeurs de  $\beta$  ayant leurs abscisses décalées dans le rapport des temps, correspondant aux deux  $\beta$  utilisés, donne un point d'intersection de coordonnées  $K_1 t$  et  $K_2/K_1$ . Ainsi les deux constantes  $K_1$  et  $K_2$  se trouvent directement déterminées à partir de la courbe expérimentale  $\beta = f(t)$ .

Dans le cas particulier de la solvolyse, cette méthode de calcul admet une vérification expérimentale. En effet, une des réactions du système — Péthérification chlorhydrique du solvant — peut être étudiée isolément. La comparaison de la constante de vitesse  $K_2$  expérimentale et celle déterminée au moyen des abaques offre une possibilité de contrôle.

<sup>(60)</sup> C. G. SWAIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, **66**, 1696.

<sup>(61)</sup> E. KLEIN et T. F. FAGLEY, *J. Chem. Phys.*, 1954, 447.

<sup>(62)</sup> FROST et PEARSON, *Kinetics and mechanism*. John Wiley, 1953, p. 154.

<sup>(63)</sup> W. ESSON, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, 1866, **156**, 220.

Le tableau IX résume, dans la deuxième colonne, les résultats obtenus par cette méthode.

TABLEAU IX

	Const. de vitesse $\times 10^6$ en $\text{sec}^{-1}$		
	Éthanolyse	Méthode graphique	Éthanol + adjuvant
Cis et trans :			
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$ ( $K_1$ ) . .	16,3	20,82	23,18
$\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ( $K_1$ ) . .	7,0	8,33	8,32
$\text{HCl}$ ( $K_2$ ) . . . . .	23,7	23,35-23,57	—

L'accord entre la constante d'éthérification  $K_2$  et celle déterminée graphiquement est très satisfaisant. Toutefois, il est à noter que l'assimilation de l'éthérification du solvant à une réaction irréversible doit conduire à des valeurs de  $K_1$  légèrement erronées par défaut.

Il est aussi évident que, lorsque la constante de vitesse doit servir au calcul des grandeurs thermodynamiques ou bien à la comparaison fine des structures, on ne peut se contenter des constantes de vitesse calculées sur les débuts des courbes cinétiques. De plus, la nature de la fonction  $\beta$  montre que même les études comparatives des vitesses de solvolysse ne sont pas valables, la perturbation apportée par la réaction d'éthérification étant fonction de la vitesse de la réaction solvolytique.

### III. — Cinétique de la solvolysse avec adjuvant.

Nous avons exposé, au début de ce chapitre, l'utilité d'opérer dans les réactions solvolytiques, en présence d'un adjuvant. Ce problème, souvent envisagé, n'avait jamais reçu de solution satisfaisante.

En effet, l'adjonction de composés minéraux insolubles est plus ou moins inefficace du fait de l'hétérogénéité du milieu. Pour s'assurer un milieu homogène et l'efficacité de l'adjuvant minéral, il faut ajouter de l'eau, ce qui modifie le milieu réactionnel.

Les accepteurs d'hydracide solubles dans l'alcool ont le plus souvent un pouvoir nucléophile très supérieur à celui du solvant : c'est en particulier le cas de toutes les bases azotées qui agissent sur les chlorures organiques et qui peuvent concurrencer ainsi la réaction solvolytique.

Nous avons pensé aux bases oxygénées, telles que les  $\gamma$ -pyrones. En effet, ces bases, sans action sur les chlorures organiques, peuvent capter l'hydracide, au fur et à mesure de sa formation.

Nous avons donc essayé la diméthyl-2,6 pyrone-4 (\*) en quantités

(\*) Le choix de la diméthyl-2,6 pyrone-4 nous a été suggéré par M. Siemiatycki à qui nous exprimons nos remerciements.

variables et dans des conditions expérimentales identiques à celles utilisées dans les solvolyses sans adjuvant.

Les résultats de ces essais figurent dans la troisième colonne du tableau IX. Il s'avère que les  $\gamma$ -pyrones sont des bases trop faibles pour fixer irréversiblement l'acide chlorhydrique. Elles améliorent toutefois le début de la courbe cinétique suffisamment pour permettre une détermination approchée de  $K_1$  (fig. 10).

De plus, leur emploi en excès, par rapport à l'halogénure organique, entraîne l'apparition d'un effet de sel plus ou moins important.

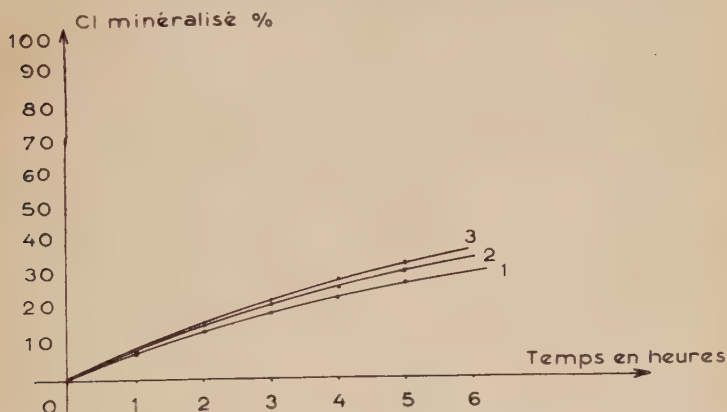
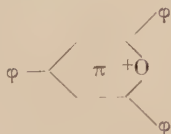
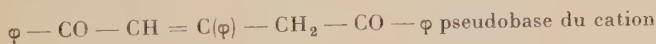


Fig. 10. — Éthanololyse avec adjuvant (diméthylpyrone). (1) 1 R'Cl (trans), 0 DMPy. (2) 1 R'Cl (trans), 1 DMPy. (3) 1 R'Cl (trans), 2 DMPy.

Tout récemment ont été réalisées des expériences qui paraissent donner une solution très satisfaisante à ce problème <sup>(64)</sup>.

Le choix d'une base oxygénée est maintenu mais, au lieu d'une pyrone, on part d'une dicétone éthylénique :



laquelle, en présence d'acide chlorhydrique, conduit très rapidement et irréversiblement au chlorure de ce cation avec élimination d'une molécule d'eau <sup>(65)</sup> <sup>(66)</sup>.

<sup>(64)</sup> C. GEORGULIS, J. LANDAIS, Ch. PRÉVOST et M. SIEMIATYCKI, *Comptes Rendus*, 1960, **250**, 3168.

<sup>(65)</sup> J. A. BERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 359.

<sup>(66)</sup> R. LOMBARD et J.-P. STÉPHANE, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, **26**, 1458.

Cette réalisation tardive ne nous a pas permis d'appliquer ce réactif aux trois chlorures allyliques métamères, mais il semble que la solution du problème de l'étude cinétique des réactions solvolytiques, suivant les principes que nous avons énoncés au début de ce chapitre, soit acquise.

#### IV. — Étude comparative des vitesses de solvolysé.

Les trois chlorures allyliques métamères que nous avons étudiés se placent, du point de vue vitesse de la solvolysé, dans l'ordre suivant : Trans-crotyle  $\simeq$  cis-crotyle  $>$  méthylvinyl-méthyle.

Dans l'action de la soude alcoolique, nous avons vu que la séquence des vitesses se présentait comme suit :

Cis-crotyle  $>$  trans-crotyle  $>$  méthylvinyl-méthyle.

Cette même séquence est maintenue lors de la réaction avec l'éthylate de sodium dans l'alcool et avec l'iodure de potassium dans l'acétone <sup>(67)</sup>.

Dans l'action des sels d'argent en milieu hydroacétonique, ces mêmes chlorures se placent dans l'ordre :

Trans-crotyle  $\simeq$  méthylvinyl-méthyle  $>$  cis-crotyle.

Il semble donc que, dans une réaction dont la phase lente est représentée par une attaque électrophile sur le chlore, c'est l'accessibilité de ce dernier qui règle la vitesse et les trois corps se placent dans le même ordre que celui trouvé dans la réaction avec les sels d'argent.

Par contre, lorsque la phase lente est représentée par une attaque nucléophile, c'est l'accessibilité du carbone fonctionnel qui régit la séquence des vitesses et les trois corps doivent se placer dans l'ordre trouvé avec l'éthylate, soude ou iodure de potassium.

Ces considérations peuvent fournir une autre voie d'approche pour la définition d'un schéma réactionnel de la solvolysé.

Le fait que le chlorure primaire trans réagit plus vite que le secondaire dans la réaction solvolytique a déjà été souligné <sup>(8)</sup> et interprété en admettant une réaction par attaque nucléophile sur le carbone primaire. Mais, dans ces conditions, la solvolysé du cis-crotyle devrait être plus rapide que celle du trans. Nos expériences montrent que la vitesse du trans est très légèrement supérieure et que l'on peut considérer les deux vitesses comme sensiblement égales.

Il est évidemment possible qu'un effet thermique, ou simplement l'acide produit au cours de la réaction, provoque une cis-trans-conversion et la réaction est réalisée, en fait, avec un corps ou un mélange de corps, identique dans les deux cas. Mais, même dans cette éventualité, les



vitesses à l'origine devraient présenter une légère différence et dans l'ordre  $\text{cis} > \text{trans}$ . Or, elles sont sensiblement égales.

La phase lente ne peut être, non plus, représentée par une attaque électrophile sur le chlore par des molécules de solvant. En effet, dans cette hypothèse, la séquence des vitesses devrait être celle observée avec les sels d'argent, le  $\text{cis}$ -crotyle étant le plus lent. Or, ce résultat n'est pas conforme à l'expérience.

Il est à noter, enfin, de la comparaison des chiffres donnés par Hatch <sup>(67)</sup> que, dans l'acétone et avec l'iodure de potassium, le  $\text{cis}$  réagit 5,3 fois plus vite que le  $\text{trans}$ . Pour l'éthylate, dans l'alcool, ce rapport est environ 1,2. Il semble donc qu'un milieu plus solvatant ainsi qu'un réactif à pouvoir nucléophile plus faible aient pour effet de rapprocher les écarts entre les deux structures.

Ces remarques appliquées à la solvolysé permettent de définir, en première approximation, un schéma réactionnel cohérent. La solvation du chlore par les molécules d'alcool n'est pas suffisante, soit pour libérer un ion carbénium, soit pour polariser suffisamment la structure allylique afin que la substitution s'accomplisse.

Par ailleurs, le pouvoir nucléophile de la molécule d'alcool étant faible, une attaque directe sur le carbone fonctionnel du composé de départ non polarisé a peu de chance d'être efficace.

On peut donc supposer qu'une synergie de ces deux actions est indispensable, ce qui explique, d'une part, l'égalité des vitesses entre le  $\text{cis}$  et le  $\text{trans}$  et, d'autre part, la vitesse plus faible du secondaire. Il s'agit d'un mésomécanisme qui, d'ailleurs, doit entraîner, du point de vue de la nature des produits formés, une synergie imparfaite. Les quelques résultats dont on dispose jusqu'ici <sup>(18)</sup> ne sont pas incompatibles avec cette hypothèse.

## CONCLUSIONS

I. — Les conclusions qui se dégagent de ce travail et qui concernent les trois réactions étudiées sont les suivantes :

A. — Dans la réaction de la soude alcoolique sur les composés allyliques utilisés, une étude complète en fonction de la concentration et de la température a montré que :

a) aux températures peu élevées ( $T = 40^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$ ) et aux fortes concentrations ( $\text{Conc.} = \text{N}$ ,  $\text{N}/2$ ), le coefficient de vitesse de la réaction bimoléculaire n'est pas constant et décroît dans le temps ;

b) aux températures plus élevées ( $T = 80^{\circ}\text{C}$ ) et aux concentrations plus faibles ( $\text{N}/36$ ), le coefficient de vitesse de la réaction bimoléculaire

<sup>(67)</sup> L. F. HATCH et NESBITT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 358.

est remarquablement constant et égal au coefficient de vitesse de la réaction entre l'éthylate et le même éther halohydrique à la même température.

L'hypothèse d'un équilibre entre ions éthoxyle et hydroxyle, très en faveur du premier pour les températures élevées et les faibles concentrations, a été formulée et expérimentalement confirmée.

Une étude théorique du système ci-dessus a permis, avec un très petit nombre d'hypothèses légitimes :

1) de nous affranchir de l'effet du milieu provoqué par l'addition d'eau ;

2) de traduire la variation de la vitesse de la réaction par une hyperbole équilatère.

La discussion des paramètres et des valeurs dérivées de cette hyperbole permet d'atteindre :

a) la réactivité relative des ions hydroxyle et éthoxyle (ou tout autre alcoxyle) sur un halogénure organique : pour le chlorure de crotyle trans, l'éthoxyle réagit 12 fois plus vite que l'hydroxyle ;

b) le rapport des constantes de dissociation de l'eau et de l'alcool éthylique. Ce rapport est égal à 4.

Cette dernière méthode est généralisable. Nous avons vérifié qu'elle est applicable aux alcools méthylique et allylique. Elle s'avère commode et intéressante pour la détermination des constantes de dissociation de toute une classe de composés.

Finalement, la séquence de vitesse établie pour les trois composés utilisés nous a permis de relier la structure de ces corps au schéma réactionnel d'une substitution nucléophile par processus nucléophile.

B. — En ce qui concerne l'action des sels d'argent en milieu hydroacétonique, un choix convenable des conditions expérimentales nous a permis d'obtenir des mesures cinétiques reproductibles et précises. Les perturbations attribuées souvent à l'halogénure d'argent précipité au cours de la réaction étaient, soit inexistantes, soit négligeables. En milieu hydroacétonique de faible teneur en eau (2,78 p. 100, 8,33 p. 100 et 11,1 p. 100 en volume), l'ordre de la réaction est deux avec une excellente approximation.

Une étude systématique de la vitesse de la réaction en fonction de la teneur en eau du milieu nous a permis de mettre en évidence des phénomènes de solvation spécifique, analogues à ceux observés dans l'étude de l'action de la soude alcoolique.

Un travail parallèle en fonction de la concentration des réactifs et de la nature de l'anion portant l'argent nous a permis de préciser, d'une part, la molécularité apparente, d'autre part, le caractère « concerté » de la réaction, dans certaines considérations expérimentales.

La comparaison des structures en fonction des données cinétiques nous a permis de préciser le rôle important de l'accessibilité de l'atome

de chlore, indépendamment du caractère primaire ou secondaire du carbone fonctionnel.

En se servant de modèles moléculaires, nous avons été en mesure de prévoir et de donner par la suite une confirmation expérimentale quantitative des vitesses relatives des trois composés allyliques utilisés, dans leur réaction avec le nitrate d'argent.

Le calcul et la discussion des « grandeurs thermodynamiques » usuelles ont montré que, s'ils reflètent souvent les réalités expérimentales, ils comportent néanmoins des limitations sévères. Ces limitations sont apparemment imputables au caractère trop complexe d'un système réactionnel en phase liquide pour l'application rigoureuse de la thermodynamique.

Il nous a finalement été possible de définir un schéma réactionnel cohérent, rendant compte des particularités cinétiques de cette réaction, ainsi que de la variété des produits obtenus et indiqués dans la littérature chimique. Tel qu'il se révèle souvent à la mesure cinétique, c'est une substitution nucléophile par processus électrophile. En fait, il s'agit d'un cas-limite, les conditions expérimentales pouvant lui conférer un caractère plus ou moins prononcé de « mésomécanisme ».

C. — L'étude cinétique de l'éthanololyse des trois métamères allyliques nous a permis de préciser l'ampleur de la perturbation apportée par l'hydracide produit au cours de la réaction. Pour la solution de ce problème, nous avons défini deux voies d'approche :

La première consiste à considérer la réaction d'éthérification halohydrique du solvant par l'acide formé comme faisant partie d'un système cinétique complexe et d'en tenir compte dans le calcul de la constante de vitesse de la réaction solvolytique.

Nous avons élaboré une méthode permettant l'obtention simultanée des constantes de vitesse de la réaction solvolytique et celle de l'éthérification du solvant à partir de la courbe cinétique expérimentale.

Cette méthode est applicable à toute suite de deux réactions irréversibles et du premier ordre dans laquelle seul un composé intermédiaire est dosable.

La deuxième voie d'approche consiste à opérer en présence d'une base oxygénée, soluble dans l'alcool, du type pyrone. L'expérience avec la diméthyl-2,6 pyrone-4 a montré que ce composé, sans action sur les chlorures eux-mêmes, est capable de capter l'hydracide, sinon complètement, tout au moins suffisamment pour améliorer la précision de la détermination de la constante de solvolysse, déduite du début de la courbe cinétique.

Les deux méthodes ont donné des résultats concordants.

Les séquences des vitesses établies pour les trois corps étudiés dans leur réaction avec la soude alcoolique et le nitrate d'argent ont servi à définir par comparaison un schéma réactionnel de la solvolysse qui

s'avère être un mésomécanisme. Ceci entraîne, en ce qui concerne la nature des produits formés, une synionie imparfaite. Les quelques résultats signalés dans la littérature chimique corroborent cette conception de façon satisfaisante.

II. - Il nous semble également possible de dégager de ce travail quelques considérations générales que nous croyons utiles.

La conception dualiste des substitutions nucléophiles d'Ingold paraît représenter des cas-limites. Il y a tout intérêt à lui adjoindre la notion de « contribution électrophile » inspirée des travaux de Swain.

Cette « contribution électrophile » peut provenir, soit du réactif antagoniste, soit du milieu réactionnel, par les phénomènes de solvation qu'il engendre, soit finalement de la structure du composé organique de départ sur lequel la substitution a lieu.

Elle peut avoir une « stœchiométrie » définie et cinétiquement décelable. De plus, elle peut, soit libérer un ion carbénium, soit simplement le polariser suffisamment pour que la réaction de substitution s'accomplisse. Ces traits la différencient de ce qu'Ingold appelle « catalyse électrophile d'ionisation ».

Elle a l'avantage de donner une explication plausible des cas de « synionie imparfaite », sans cependant faire appel au concours de deux mécanismes différents car, finalement, c'est la configuration stérique et la polarisation d'un seul complexe intermédiaire qui déterminent la nature des produits de la réaction.

Les implications cinétiques de cette conception peuvent être traduites, soit par des ordres entiers, 1, 2 ou 3, soit par des ordres fractionnaires ; cela dépend de l'importance relative de la contribution nucléophile et de la contribution électrophile, comme d'ailleurs des conditions expérimentales.

Il faudra certainement de longs et patients efforts pour conférer, à ce genre de considérations, fécondité et rigueur, sans perdre de vue, toutefois, qu'il ne s'agit pas de donner une image de l'acte élémentaire de la réaction chimique, mais simplement de coordonner et, jusqu'à un certain point, prévoir, des faits expérimentaux.

(Laboratoire de Chimie organique I.  
Faculté des Sciences de l'Université de Paris).



# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SUBSTITUTIONS DANS LES APATITES (\*)

Par ALI-NAGHI AKHAVAN NIAKI

## INTRODUCTION

L'étude des substitutions dans le réseau des apatites a déjà fait l'objet de nombreuses recherches. On sait en effet que les différents ions qui constituent la fluorapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , peuvent être remplacés par des ions équivalents sans modification importante de sa structure hexagonale. Les apatites naturelles sont ainsi, en général, des composés complexes résultant de substitutions partielles.

La synthèse de telles apatites complexes a été réalisée en particulier par Klement (1), par Brasseur (2) (3). Récemment Merker et Wondratchek (4) ont même préparé des apatites au plomb, telles que  $\text{Pb}_9\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$  ou  $\text{Pb}_9\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$ , dans lesquelles les sites des ions halogène sont inoccupés.

Mais il était nécessaire pour préciser nos connaissances sur ce sujet, de préparer et d'étudier les apatites les plus simples, et d'envisager ensuite les différentes solutions solides auxquelles elles peuvent donner naissance. Wallaeys et Chaudron ont poursuivi des recherches dans ce sens (5) (6) ; ils ont étudié plus particulièrement les apatites calciques, dans lesquelles ils ont réalisé le remplacement par réaction dans l'état solide, des ions  $\text{F}^-$  par d'autres ions monovalents ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ). Ils ont ainsi montré qu'il existe une miscibilité totale entre la fluor- et la chlorapatite, entre la fluor- et l'hydroxyapatite calcique. Ils ont également montré que le phosphate tricalcique hydraté  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  est une apatite lacunaire dans laquelle des ions  $\text{F}^-$  et  $\text{Ca}^{++}$  ont été remplacés par une demi-molécule d'eau (7). Enfin, Wallaeys et Henry ont préparé différentes apatites mixtes alcalino-terreuses (8).

\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 24 octobre 1959 devant la Commission d'examen.

Nous nous sommes attaché à développer l'étude systématique commencée par Wallaëys et Chaudron, en nous intéressant plus spécialement aux phosphates alcalino-terreux.

Nous avons tout d'abord étudié la préparation et les propriétés des apatites strontiques et barytiques simples, en recherchant les analogies entre ces apatites et les apatites calciques correspondantes.

Nous avons ensuite envisagé les différentes solutions solides binaires que l'on peut réaliser entre ces apatites et étudié les déformations du réseau des apatites provoquées par ces substitutions. Enfin, nous nous sommes intéressé au problème de l'apatite carbonatée ; ce problème a déjà fait l'objet de nombreuses discussions entre les cristallographes : mais il a pris un regain d'actualité à la suite de la mise au point de sa synthèse effectuée par Wallaëys (9).

Les solides que nous avons préparés ont été étudiés par diffraction des rayons X monochromatiques, suivant la méthode de Debye-Scherrer. Le montage utilisé est celui de Guinier modifié par Faivre (10), qui consiste en l'association d'un monochromateur à lame de quartz courbée et d'une chambre de Seeman-Bohlin. Nous avons utilisé dans toutes nos mesures le rayonnement  $K\alpha$  du cuivre.

Nous avons également suivi les réactions chimiques entre solides et étudié les composés formés à l'aide de la thermobalance de Chevenard, et de plusieurs méthodes chimiques et physico-chimiques.

Notre exposé est divisé en quatre chapitres :

*Chapitre premier.* — Synthèse de certaines apatites alcalino-terreuses par voie humide et étude de leurs propriétés.

*Chapitre II.* — Préparation des apatites alcalino-terreuses par voie sèche et étude cristallographique de ces composés.

*Chapitre III.* — Étude des solutions solides d'apatites alcalino-terreuses.

*Chapitre IV.* — Synthèse et étude des propriétés de l'apatite strontique carbonatée.

## CHAPITRE PREMIER

### **Synthèse de certaines apatites alcalino-terreuses par voie humide, et étude de leurs propriétés.**

La synthèse des apatites par voie humide retient depuis longtemps l'attention des chercheurs. En effet, les premiers essais dans ce sens ont été effectués par A. Carnot en 1893 (11). Cet auteur a montré que

les fluorures dissous peuvent être fixés par les phosphates de calcium naturels, pour donner naissance à la fluorapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . Depuis cette époque, les travaux de Jolibois et de ses collaborateurs (12), de Sanfourche (13), Herlemont, Delabre et Chaudron (14), Hendriks (15), Klement (6), Schleede, Schmidt et Kindt (16), Giesecke et Rathje (16 bis) ont mis en évidence différents modes de formation des apatites calciques précipitées, et les difficultés que l'on rencontre pour les préparer à l'état pur.

Enfin les travaux récents de Wallaëys et Chaudron (5), de Brasseur, Dallemagne et Melon (17), de Montel et Chaudron (18) ont permis de préciser les relations qui existent entre les structures et les compositions de ces phosphates.

Cependant, toutes ces recherches étaient essentiellement consacrées à l'étude des phosphates de calcium. Les autres phosphates alcalino-terreux ont été beaucoup moins étudiés : parmi les chercheurs qui se sont intéressés à ce dernier problème, on peut citer, Klement (1), Brasseur et ses collaborateurs (3), Wallaëys et Henry (8). Nous avons repris systématiquement cette question, afin de comparer les structures et les propriétés chimiques de différents phosphates alcalino-terreux dont les compositions correspondent à celles des apatites. Nous nous sommes particulièrement intéressé aux apatites strontiques et barytiques précipitées.

## I. — Préparation et propriétés des apatites strontiques précipitées.

Les travaux de Wallaëys (6) ont montré que l'on peut préparer par précipitation le phosphate tricalcique hydraté  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3, 1/2 \text{H}_2\text{O}$ , et l'hydroxyapatite calcique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Nous avons recherché si des méthodes de préparation analogues à celles de Wallaëys permettraient de préparer les apatites strontiques correspondantes.

**1<sup>o</sup> Préparation et étude du phosphate tristrontique hydraté précipité.** — Nous avons préparé ce phosphate par la méthode de double décomposition, dans des conditions voisines de celles qui conduisent au phosphate tricalcique hydraté. Nous avons fait réagir à la température ordinaire, des solutions ammoniacales de phosphate disodique et de chlorure de strontium. Ces réactifs étaient mélangés dans les proportions stœchiométriques correspondant à l'équation suivante :



On obtient ainsi le phosphate tristrontique hydraté stœchiométrique si la précipitation a été effectuée à  $pH = 9,5$  (19).

Les concentrations des réactifs et le mode opératoire sont analogues à ceux qui ont été décrits par Wallaëys dans le cas des sels de calcium (6). Après précipitation, le phosphate était lavé et séché à l'étuve à  $90^{\circ}C$ .

**Structure du phosphate tristrontique hydraté.** — Le diagramme de diffraction des rayons X montre que ce composé est une apatite (fig. 1, cliché 1).

Nous avons déterminé le paramètre  $a$  de sa maille hexagonale à l'aide des raies 31.0 et 41.0, et le paramètre  $c$  à l'aide de la raie 00.4 : ces raies ont été choisies car elles correspondent aux angles de diffraction les plus élevés dans la zone interprétable du diagramme, et conduisent ainsi aux valeurs des paramètres les plus précises. Ces raies permettent en outre d'atteindre directement les paramètres  $a$  et  $c$ , suivant la formule du système hexagonal :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{4/3(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad \begin{array}{l} d_{hkl} : \text{distance réticulaire mesurée.} \\ hkl : \text{indice des familles de plans.} \end{array}$$

Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

$$a = 9,78 \text{ \AA}, (*) \quad C = 7,24 \text{ \AA}.$$

**Étude de la déshydratation du phosphate tristrontique hydraté.** — Si l'on chauffe le phosphate tristrontique précipité sur la thermobalance, en élevant la température à la vitesse de  $300^{\circ}/\text{heure}$ , on obtient la courbe I (fig. 2) : on voit sur cette courbe que la déshydratation s'effectue en deux stades : entre la température ambiante et  $650^{\circ}$ , on observe un départ d'eau progressif. La proportion d'eau ainsi éliminée est mal définie : elle peut en effet varier entre 2,2 et 4,5 p. 100 du produit anhydre. Cette déshydratation est réversible : si l'on refroidit en effet à l'air le phosphate chauffé dans ce domaine de température, on observe une rehydratation, comme le montre la courbe II (fig. 2). Cette fixation d'eau se poursuit lentement et l'on retrouve après plusieurs mois la proportion d'eau initiale : le phosphate tristrontique hydraté se comporte donc, à ce point de vue, comme le phosphate tricalcique précipité étudié par Wallaëys (6).

Entre  $650^{\circ}$  et  $850^{\circ}C$ , on observe une déshydratation correspondant exactement à une demi-mole d'eau pour trois moles du phosphate tristrontique anhydre.

---

(\*) Toutes les valeurs de paramètres que nous rapportons dans notre travail sont données en Angströms vrais, tels qu'ils ont été définis par l'Union internationale de Cristallographie en 1946 (20).



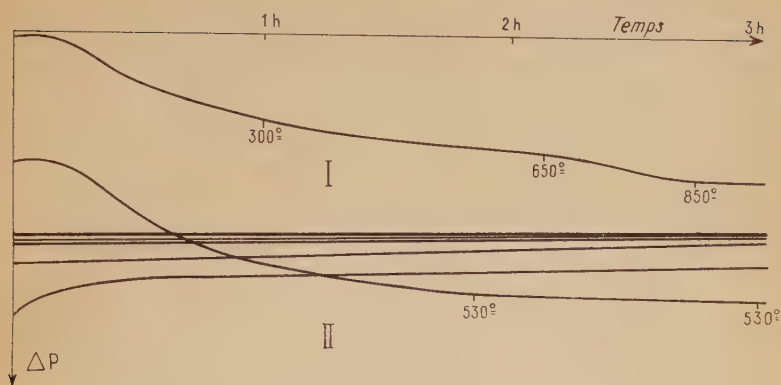


Fig. 2.

Courbe I. — Pesée continue en température croissante sur le phosphate tristrontique précipité.

Courbe II. — Déshydratation du phosphate tristrontique précipité jusqu'à 540° et rehydratation au cours de refroidissement dans l'air.

Cette deuxième étape de la déshydratation, qui se traduit par une nette anomalie sur la courbe de thermopésée, est irréversible; elle conduit à la formation du phosphate tristrontique anhydre. Ce dernier composé n'est plus une apatite, comme le montre son diagramme de rayons X (fig. 1, cliché II).

On peut donc dire que le phosphate tristrontique hydraté, comme le phosphate tricalcique correspondant, est un semi-hydrate de formule  $[\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2]_3, 1/2 \text{H}_2\text{O}$ . Ce résultat est en accord avec celui de Brasseur (3).

**2° Étude de l'hydroxyapatite strontique précipitée.** — On obtient l'hydroxyapatite strontique précipitée  $[\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2]_3, \text{Sr}(\text{OH})_2$  lorsqu'on neutralise une solution d'acide orthophosphorique à l'aide de l'hydroxyde de strontium jusqu'à virage de la phénolphthaléine : la neutralisation doit être commencée à froid et achevée à l'ébullition, dans des conditions identiques à celles qui conduisent à l'hydroxyapatite calcique (6).

**Structure et paramètres de l'hydroxyapatite strontique.** — Le diagramme de rayons X de l'hydroxyapatite strontique précipitée (fig. 1, cliché III) est semblable à celui du phosphate tristrontique hydraté. Mais on voit ici encore plus nettement que dans le cas des apatites calciques (6) que ces deux diagrammes ne sont pas identiques : on peut en effet remarquer en comparant les clichés I et III de la figure 1

que les raies 402 et 004 sont nettement séparées sur le diagramme du phosphate tristrontique hydraté et juxtaposées sur le diagramme de l'hydroxyapatite strontique. Les paramètres cristallographiques de ce dernier composé sont d'ailleurs nettement différents de ceux du phosphate tristrontique hydraté : on trouve en effet pour l'hydroxyapatite :

$$\begin{aligned} a &= 9,76 \text{ \AA} \\ c &= 7,27 \text{ \AA} \end{aligned}$$

**Étude du chauffage de l'hydroxyapatite strontique.** Le chauffage de l'hydroxyapatite strontique précipitée, en température croissante sur la thermobalance, permet d'obtenir la courbe représentée sur la figure 3 (courbe I) : on observe une perte de poids progressive jusqu'à 1 000° C. La deuxième perte de poids que nous avons relevée sur la courbe de déshydratation du phosphate tristrontique hydraté n'existe plus.

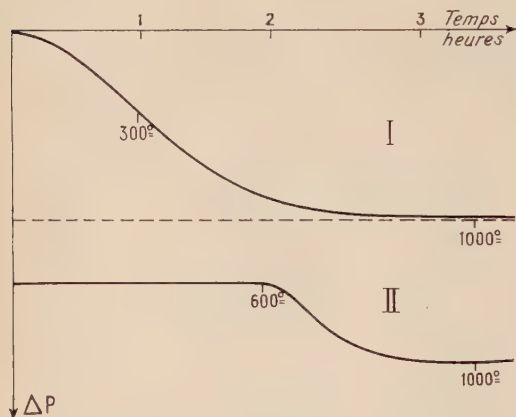
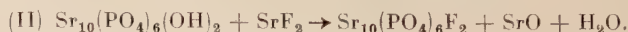


Fig. 3. — Pesées continues en température croissante.

Courbe I. — Déshydratation de l'hydroxyapatite strontique précipitée.

Courbe II. — Réaction entre l'hydroxyapatite strontique calcinée et le fluorure de strontium.

Il nous a paru important de déterminer la nature de ce produit calciné, et de vérifier en particulier s'il s'agissait encore de l'hydroxyapatite strontique, ou d'une « oxyapatite » formée par déshydratation du composé précédent. Nous avons utilisé pour cela la réaction de déplacement des ions  $\text{OH}^-$  éventuellement présents par les ions fluor ; cette réaction, mise en évidence par Wallaeys dans le cas de l'apatite calcique (8), se produit lorsqu'on chauffe entre 600° et 1 000° C un mélange d'hydroxyapatite et de fluorure de strontium. Nous avons suivi cette réaction par thermopésée (fig. 3, courbe II) : on voit qu'il se produit une perte de poids, due au dégagement de la vapeur d'eau suivant la réaction :



Nous avons vérifié que la perte de poids correspond quantitativement à cette réaction, et caractérisé la fluorapatite formée par la mesure de ses paramètres (nous étudierons ce dernier composé dans le prochain chapitre). On obtient donc bien, à 1 000° C, l'hydroxyapatite strontique.

Le diagramme de rayons X de cette apatite (fig. 1, cliché IV) est pratiquement identique à celui de l'hydroxyapatite précipitée. Mais le chauffage provoque un affinement des raies qui permet des mesures de paramètres plus précises : nous avons trouvé, de nouveau, les valeurs :

$$\begin{aligned}a &= 9,76_2 \text{ \AA} \\c &= 7,27_6 \text{ \AA}\end{aligned}$$

Notre résultat est peu différent de celui de Klement (1).

Ces valeurs sont nettement supérieures à celles de l'hydroxyapatite calcique déterminées par Wallaëys (6).

$$\begin{aligned}a &= 9,42 \text{ \AA} \\c &= 6,87_8 \text{ \AA}\end{aligned}$$

## II. — Étude de la préparation des apatites barytiques précipitées.

Nous avons constaté que les méthodes utilisées pour la synthèse des apatites calciques et strontiques précipitées ne peuvent pas être transposées à la préparation des apatites barytiques correspondantes. Nous avons donc recherché les conditions qui permettraient d'obtenir le phosphate tribarytique hydraté ou l'hydroxyapatite barytique à l'état pur. Les méthodes de préparation que nous avons retenues sont toujours la double décomposition et la neutralisation. Il nous est apparu que la composition des précipités pourrait être modifiée en faisant varier le pH du milieu réactionnel, ou la température de la réaction, et nous avons particulièrement étudié l'action de ces deux facteurs.

### 1° Étude des composés obtenus par double décomposition. —

La double décomposition entre le phosphate disodique et le chlorure de baryum, dans des conditions identiques à celles qui conduisent aux phosphates tricalcique et tristrontique hydratés (6) (19) (pH = 9,5, température ordinaire), donne naissance à un phosphate de baryum de structure apatitique (fig. 4, cliché I). Mais le chauffage de ce précipité à 1 000° montre qu'il contient en réalité du phosphate tribarytique hydraté et de l'hydroxyapatite barytique : le produit chauffé à 1 000° C renferme en effet un mélange de phosphate tribarytique anhydre

et d'hydroxyapatite que l'on distingue aisément sur le diagramme de rayons X (fig. 4, clichés II et III).

Si l'on fait varier la température de réaction en maintenant le  $pH$  à 9,5, on observe qu'une élévation de température provoque une diminution de la proportion de phosphate tribarytique hydraté dans le précipité : ainsi, le phosphate formé à  $0^{\circ}C$  contient environ 35 p. 100 de phosphate tribarytique hydraté, tandis que si l'on effectue la réaction à l'ébullition, le précipité ne contient plus de phosphate tribarytique. Mais on assiste alors à la formation d'un autre composé, la chlorapatite barytique, due à la réaction entre le phosphate et le chlorure de baryum. Cette apatite peut être identifiée par la mesure de ses paramètres (fig. 4, cliché IV). La chlorapatite possède en effet des paramètres cristallographiques nettement différents de ceux de l'hydroxyapatite, comme nous le verrons dans le prochain chapitre. Après un chauffage de  $1000^{\circ}C$  le diagramme de rayons X de cette apatite s'est affiné, sans déplacement des raies, et correspond à celui de la chlorapatite obtenue par réaction dans l'état solide. La formation d'une chlorapatite précipitée dans ces conditions avait été signalée par H. Brasseur dans le cas de l'apatite calcique.

Si l'on fait maintenant varier le  $pH$  de la solution de phosphate disodique initiale à l'aide d'ammoniaque, en maintenant la température de réaction aux environs de  $15^{\circ}C$ , on constate qu'une élévation de  $pH$  provoque une légère augmentation de la proportion de phosphate tribarytique hydraté dans le précipité. Aux  $pH$  supérieurs, que l'on atteint en remplaçant l'ammoniaque par de la soude, la proportion de phosphate tribarytique hydraté n'augmente pratiquement pas, mais on observe l'apparition, dans le précipité, d'une faible quantité de phosphate tribarytique anhydre.

Les proportions de phosphate tribarytique hydraté et d'hydroxyapatite dans les précipités, ont été déterminées par thermopésée : la méthode utilisée a été décrite dans une publication antérieure (21). Nous avons d'ailleurs pu déterminer également de cette façon que le phosphate tribarytique hydraté est un semi-hydrate  $[Ba_3(PO_4)_2]_3 \cdot 1/2 H_2O$ , comme les autres phosphates alcalino-terreux correspondants (21).

**2<sup>o</sup> Étude des composés obtenus par neutralisation de l'acide orthophosphorique par la baryte.** — La neutralisation de l'acide orthophosphorique par la baryte, dans des conditions analogues à celles qui permettent d'obtenir les hydroxyapatites calcique et strontique, ne donne pas naissance à l'hydroxyapatite barytique. On obtient le phosphate tribarytique anhydre, que la neutralisation ait été effectuée à la température ordinaire ou à l'ébullition.



**CONCLUSION.** — Nous avons montré que les méthodes utilisées pour la préparation du phosphate tricalcique hydraté et de l'hydroxyapatite calcique conviennent également pour la préparation des apatites strontiques correspondantes.

Le phosphate tristrontique hydraté est un semi-hydrate  $[\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ , analogue au phosphate tricalcique hydraté : c'est une apatite, et la détermination précise de ses paramètres permet de montrer, encore plus nettement que dans le cas des apatites de calcium, que c'est un composé différent de l'hydroxyapatite strontique.

L'hydroxyapatite strontique, de son côté, a des propriétés chimiques analogues à celles de l'hydroxyapatite calcique.

Le phosphate tribarytique hydraté et l'hydroxyapatite barytique ne peuvent pas être préparés à l'état pur à l'aide des méthodes que nous avons utilisées. Mais on peut obtenir le phosphate tribarytique anhydre par précipitation : la formation d'une telle phase n'a pas lieu avec les sels de calcium et de strontium purs. Andres (22), Hayek et Newesely (23) ont cependant montré que le phosphate tricalcique anhydre peut se former par précipitation en présence de certaines impuretés, comme les ions magnésium, manganèse et fer bivalents.

Ces résultats montrent que la nature des cations peut avoir une action déterminante sur la nature des phosphates formés.

## CHAPITRE II

### Préparation des apatites alcalino-terreuses par voie sèche et étude cristallographique de ces composés.

On connaît actuellement plusieurs réactions par voie sèche qui conduisent à la synthèse de la fluorapatite : les premiers résultats dans ce domaine ont été obtenus par Sainte-Claire Deville (24), puis par Ditte (25), Naeken (26), Hendricks, Jefferson et Mosley (15), Brasseur et Dallemagne (2). La réaction utilisée par ces auteurs est une réaction d'addition, représentée par l'équation (III) :



Wallaeys et Chaudron ont montré que cette apatite se forme également par action du fluorure de calcium sur le phosphate tricalcique hydraté, ou sur l'hydroxyapatite (6). Enfin, Montel et Chaudron ont préparé

la fluorapatite en faisant réagir le fluorure de calcium sur le pyro, le métaphosphate de calcium ou l'anhydride phosphorique (27).

La réaction III est assurément la plus simple : Wallaëys l'a utilisée pour préparer la chlor- et la bromapatite calcique (6).

Nous avons recherché si cette réaction pouvait également conduire à la synthèse des halogénoapatites strontiques et barytiques dont nous nous proposons d'étudier la structure.

## I. — Préparation et étude des fluorapatites alcalino-terreuses.

Les fluorapatites strontique et barytique  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  se préparent par chauffage, au-dessus de  $600^\circ$ , de mélanges de phosphates tristrontique ou tribarytique anhydre avec le fluorure correspondant (28). La réaction est terminée après une heure de chauffage, si l'on a pris soin de mélanger intimement les réactifs.

Les diagrammes de rayons X des fluorapatites calcique, strontique et barytique se trouvent sur la figure 5.

On voit sur cette figure que le remplacement du calcium par le strontium ou le baryum provoque une modification importante des paramètres de la maille hexagonale de l'apatite. Voir tableau I, page 68 et tableau III, page 71.

## II. — Préparation des chlor- et bromapatites alcalino-terreuses.

La préparation de ces apatites présente certaines difficultés : on sait en effet que les chlorures, ou les bromures alcalino-terreux s'hydrolysent si on les chauffe en présence de vapeur d'eau. La tension de vapeur d'eau atmosphérique est suffisante pour provoquer cette hydrolyse. En outre, ces halogénures sont hygroscopiques et absorbent une quantité d'eau importante lorsqu'on les mélange à l'air, aux phosphates. Nous avons donc mis au point un mode de chauffage tel que cette eau soit éliminée avant qu'elle ne puisse provoquer une hydrolyse.

Nous avons chauffé les mélanges dans un tube sous vide primaire contenant de l'anhydride phosphorique, ou dans un courant d'azote soigneusement desséché. Le chauffage était réalisé en trois étapes : une élévation de la température à la vitesse de  $200^\circ/\text{heure}$  jusqu'à  $320^\circ$ , suivie d'un palier de deux heures à cette température nous a permis d'éliminer la plus grande partie de l'eau sans provoquer d'hydrolyse (29). Après une nouvelle élévation de température, suivie d'un nouveau palier de deux heures à  $600^\circ$ , nous achevions la réaction par un chauffage de deux heures à  $900^\circ$ . Le produit était ensuite refroidi jusqu'à la température ordinaire en atmosphère déshydratée.

Nous avons vérifié que nos apatites ne contenaient pas d'ions  $\text{OH}^-$  dus à une éventuelle hydrolyse, en les soumettant à la spectrographie infrarouge : aucun des composés que nous avons étudiés ne présentait la bande d'absorption caractéristique de ce groupement.

Nous présentons dans la figure 6 les diagrammes de rayons X des chlorapatites strontique et barytique. Voir tableaux I et III, pages 68 et 71.

Si l'on compare ces valeurs aux paramètres des fluorapatites correspondantes (tableau I), on voit que le remplacement des ions fluor par des ions chlore provoque une augmentation du paramètre  $a$  et une diminution du paramètre  $c$ . Ce comportement curieux de la maille des apatites avait été mis en évidence par Wallaeys dans le cas des apatites calciques (6). Nous reviendrons sur ce point dans le prochain chapitre.

Les bromapatites strontique et barytique se préparent dans les mêmes conditions que les chlorapatites correspondantes. On voit leurs diagrammes sur la figure 7. Leurs paramètres cristallographiques sont indiqués dans les tableaux I et III, pages 71 et 68. On peut remarquer que la variation des paramètres  $c$  est beaucoup plus faible lorsqu'on remplace le chlore par le brome, que lorsqu'on remplace le fluor par le chlore. On voit en particulier, que les paramètres  $c$ , de la chlorapatite et de la bromapatite strontique sont identiques. Les apatites barytiques se comportent de la même façon.

CONCLUSION. — La mesure des paramètres des différentes apatites alcalino-terreuses montre que les mailles se déforment de façons différentes suivant que l'on remplace un cation par un cation plus volumineux ou un ion halogène par un autre anion plus volumineux. Nous avons déduit de cette observation qu'une étude des déformations de la maille des apatites aux cours des différentes substitutions pourrait permettre de préciser leurs structures. Nous avons donc étudié systématiquement les solutions solides d'apatites : nous exposons cette étude dans le prochain chapitre.

### CHAPITRE III

## Étude des solutions solides d'apatites alcalino-terreuses.

On sait que l'on peut remplacer, dans le réseau de la fluorapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , les ions  $\text{Ca}^{++}$  par d'autres cations ( $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ...) et les ions  $\text{F}^-$  par d'autres anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ...).

La structure hexagonale de l'apatite n'est pas altérée par ces rem-

placements. Ainsi, les apatites naturelles possèdent, en général, des compositions complexes résultant de substitutions partielles. Il en résulte que les paramètres cristallographiques de ces apatites varient suivant leur origine.

Nous nous sommes proposé d'effectuer une étude systématique de ces substitutions.

Les premières recherches dans ce sens ont été réalisées par Wallaëys qui a étudié les solutions solides entre la fluor- et la chlorapatite calcique et entre la fluor- et l'hydroxyapatite calcique (6).

Nous avons généralisé cette étude à l'ensemble des apatites alcalino-terreuses. Nous avons préparé pour cela des solutions solides binaires en chauffant des mélanges d'apatites. Ces préparations nécessitent certaines précautions : il faut tout d'abord respecter les conditions de chauffage que nous avons déjà précisées toutes les fois qu'interviennent les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$ , car les apatites chlorées et bromées s'hydrolysent sous l'action de la vapeur d'eau atmosphérique à haute température (6). En outre nous avons constaté que la formation de solutions solides renfermant deux cations différents ne peut avoir lieu qu'en présence d'une faible proportion d'halogénures alcalino-terreux : ainsi la préparation d'une fluorapatite calcostrontique à partir des fluorapatites calcique et strontique, nécessite la présence d'environ 2 p. 100 de fluorures de calcium et de strontium. Au contraire, il est possible de préparer les solutions solides renfermant deux ions halogènes différents sans faire intervenir un excès d'halogénure : ainsi le chauffage d'un mélange de fluorapatite et de chlorapatite calcique pures donne naissance à la solution solide.

Nous exposerons successivement :

- 1° une étude des solutions solides contenant le même ion halogène, et deux cations alcalino-terreux différents ;
- 2° une étude des solutions solides renfermant le même cation, et deux ions halogènes différents ;
- 3° une discussion de l'ensemble de nos résultats.

### **I. — Étude des solutions solides d'apatites contenant le même ion halogène et deux cations alcalino-terreux.**

Nous avons envisagé tous les systèmes binaires de fluorapatites, de chlorapatites et de bromapatites alcalino-terreuses. Cela nous a conduit à étudier les solutions solides entre les fluorapatites calcique et strontique, strontique et barytique, calcique et barytique, puis les systèmes analogues de chlorapatites et de bromapatites.



**1<sup>o</sup> Étude des solutions solides de fluorapatites.** — Nous avons préparé ces solutions solides en chauffant à 1 000°, pendant trois heures, des mélanges contenant respectivement 25 p. 100, 50 p. 100 et 75 p. 100 en moles de chacune des apatites pures. Nous avons obtenu ainsi des solutions solides dont les diagrammes des rayons X évoluent entre ceux des apatites initiales.

On voit sur la figure 8 qu'il existe une miscibilité complète entre les fluorapatites calcique et strontique et l'on retrouve le même phénomène avec les fluorapatites strontique et barytique (28).

Les paramètres varient de façon linéaire en fonction des compositions des solutions solides, comme on le voit par exemple sur la figure 9 qui correspond aux apatites calco-strontiques. La loi de Vegard est donc applicable à ce type de substitution dans les apatites (28).

Le système fluorapatite calcique fluorapatite barytique présente, de son côté, une zone de non-miscibilité : on voit, en effet, sur le cliché II de la figure 10, que le chauffage d'un mélange contenant 25 p. 100 d'apatite barytique conduit à un mélange de deux solutions solides. Il en est de même quand le système contient 50 p. 100 d'apatite barytique. On obtient au contraire une phase unique quand le système renferme 75 p. 100 d'apatite barytique (cliché IV, fig. 10).

Afin de déterminer les limites de la zone de non-miscibilité, nous avons procédé par interpolation :

Si l'on porte, en effet, sur un graphique, les valeurs des paramètres  $a$ , des solutions solides en fonction de leurs compositions (fig. 11, courbe I), on constate que les points expérimentaux relatifs aux apatites calcique et barytique pures, et à la solution solide contenant 75 p. 100 de baryum, sont situés sur une même droite. Nous avons donc admis que la loi de Vegard était respectée malgré l'existence d'une zone de non-miscibilité : la mesure des paramètres  $a$  des solutions solides limites obtenues dans le domaine biphasé nous a alors permis de déterminer leurs compositions : celles-ci correspondent à des teneurs en baryum de 6 et 64 atomes p. 100. Nous avons vérifié ces derniers chiffres en réalisant ces solutions solides limites et en mesurant leurs paramètres : les phases obtenues étaient bien homogènes, et leurs paramètres étaient égaux à ceux que nous avions prévus.

On peut remarquer, sur la figure 11, courbe II, que les paramètres  $c$  de ces solutions solides varient suivant deux lois différentes de part et d'autre du domaine biphasé. Nous préciserons ce point au cours de notre discussion sur l'ensemble de nos résultats.

**2<sup>o</sup> Étude des solutions solides de chlorapatites.** — Ces solutions solides ont été étudiées comme les fluorapatites alcalino-terreuses, en prenant les précautions déjà indiquées pour leurs préparations. Les diagrammes des rayons X des solutions solides calco-strontiques, (fig. 12) et strontio-barytique évoluent entre ceux des apatites pures :

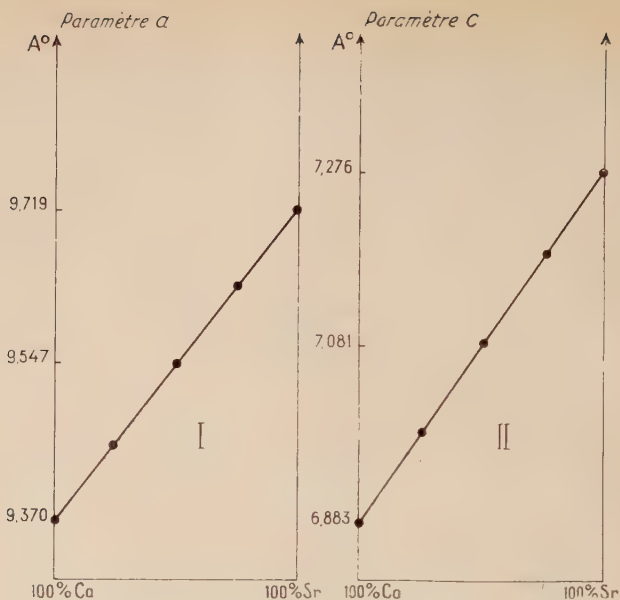


Fig. 9. — Variation des paramètres  $a$  et  $c$  des fluorapatites strontiques en fonction de leurs compositions.

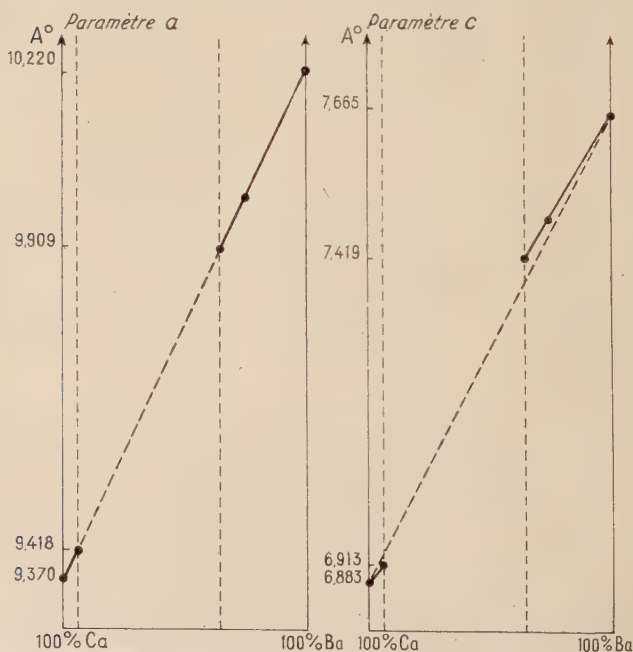


Fig. 11. — Variation des paramètres  $a$  et  $c$  des fluorapatites calco-barytiques en fonction de leurs compositions.

il existe une miscibilité totale entre les chlorapatites calcique et strontique d'une part, strontique et barytique d'autre part. Nous avons porté sur les tableaux V et VI les paramètres correspondant aux différentes solutions solides préparées.

On constate par la méthode graphique que les paramètres  $a$  et  $c$  de ces solutions solides varient suivant la loi de Vegard comme les fluorapatites. On observe également une lacune de miscibilité entre les chlorapatites calcique et barytique. La méthode que nous avons précédemment décrite nous a permis de déterminer les limites de domaine biphasé; elles correspondent respectivement à des teneurs de 8 et 61 p. 100 atomes de baryum. La variation des paramètres  $a$  et  $c$  de ces solutions solides est semblable à celle que nous avons remarquée avec les fluorapatites calco-barytiques.

**3° Étude des solutions solides de bromapatites.** — Il existe également une miscibilité complète entre les bromapatites calcique et strontique, et entre les bromapatites strontique et barytique.

Le système bromapatite calcique-bromapatite barytique présente de son côté une zone de non-miscibilité comprise entre 8 et 61 p. 100 atomes de baryum, identique à celle que nous avons trouvée pour les chlorapatites.

Les variations des paramètres  $a$  et  $c$  de ces solutions solides, en fonction de leurs compositions, sont semblables à celles que nous avons trouvées dans les autres systèmes.

## II. — Étude des solutions solides entre les apatites renfermant le même cation alcalino-terreux et des ions halogènes différents.

Nous avons déjà signalé que les solutions solides entre apatites calciques ont été étudiées par Wallaeys (6). Nous nous sommes donc intéressé plus spécialement aux solutions solides entre apatites strontiques et entre apatites barytiques.

**1° Solutions solides entre les apatites strontiques.** — Nous avons préparé et étudié les solutions solides fluor-chlorapatite, chlor-bromapatite et fluor-bromapatite.

*a) Solutions solides fluor-chlorapatite strontique.* — Ces solutions solides ont été obtenues en chauffant à 1 000° des mélanges contenant respectivement 25 p. 100, 50 p. 100 et 75 p. 100 de la fluorapatite strontique. Les diagrammes de diffraction de rayons X montrent qu'il existe une miscibilité totale entre ces deux apatites (fig. 13).

Nous avons déterminé les paramètres cristallographiques des solutions solides.

La courbe I de la figure 14 montre que la variation des paramètres  $a$ , en fonction de la composition des apatites mixtes est linéaire. Le paramètre  $c$  au contraire varie suivant une courbe (courbe II). Ce dernier résultat correspond à celui qu'a obtenu Wallaëys dans le cas des apatites calciques (6).

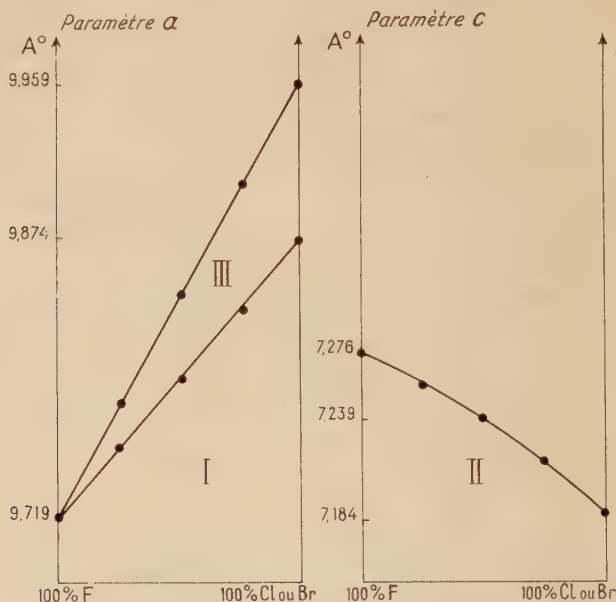


Fig. 14. — Variation de paramètres  $a$  et  $c$  des fluor-chlore et fluor-bromapatites strontique en fonction de leurs compositions.

*b)* Solutions solides chlor-bromapatites strontiques. — Si l'on se reporte aux résultats indiqués (p. 71 et 73, tableaux III et V) on peut constater que les paramètres  $a$  des chlor- et bromapatites strontiques sont voisins et que leurs paramètres  $c$  sont identiques. Nous nous sommes donc limité à vérifier qualitativement qu'il existe une miscibilité complète entre ces deux apatites.

*c)* Solutions solides fluor-bromapatites strontiques. — On observe ici également une miscibilité totale. Nous avons déterminé les paramètres cristallographiques des solutions solides contenant 25, 50, 75 p. 100 en moles de chaque constituant.

On voit sur la figure 14 que les paramètres  $a$  varient de façon linéaire



(courbe III), et que la courbe de variation des paramètres  $c$  coïncide avec celle que nous avons trouvée pour les mixtes fluor-chlorapatite (fig. 14, courbe II).

**2° Solutions solides entre les apatites barytiques.** — Nous avons constaté que toutes les apatites barytiques sont miscibles entre elles, en toutes proportions. Cependant l'existence d'une faible différence entre les paramètres de ces apatites (voir pages 68 et 71, tableaux I et III) ne permet pas de préciser aisément leurs variations au cours des substitutions; nous nous sommes donc borné à déterminer les paramètres de la solution solide fluor-bromapatite contenant 50 p. 100 de chacun des constituants.

On voit sur ce tableau que les valeurs des paramètres de cette solution solide sont sensiblement égales à la moyenne des valeurs correspondant aux constituants initiaux.

Cette étude des solutions solides entre apatites renfermant deux ions halogènes différents montre donc qu'elles sont miscibles en toutes proportions: leurs paramètres  $a$  varient bien suivant la loi de Vegard, mais leurs paramètres  $c$  s'en écartent sensiblement. On observe en outre généralement que le remplacement des ions halogènes par un autre plus volumineux provoque une diminution du paramètre  $c$ . Mais cette diminution n'est plus sensible dans le cas des systèmes chlor-bromapatite strontique et chlor-bromapatite barytique.

Nous allons maintenant discuter l'ensemble des résultats obtenus au cours des substitutions, et nous efforcer de préciser les modes de déformation de la maille des apatites.

### III. — Discussion.

Nous nous sommes proposé d'interpréter les variations des paramètres  $a$  et  $c$  des apatites, au cours des substitutions, en tenant compte des dimensions respectives des cations et des ions halogènes qui constituent le réseau.

Nous allons envisager successivement les déformations parallèles et perpendiculaires aux plans de base 00.1.

**1° Variations du paramètre  $a$ .** — Les valeurs des paramètres  $a$  des différentes apatites halogénées que nous avons préparées sont rassemblées sur le tableau I.

TABLEAU I

	Ca	$\Delta$	Sr	$\Delta$	Ba
Fluorapatites . . .	9,370	0,349	9,719	0,501	10,220
$\Delta$ . . . . .	0,259	—	0,155	—	0,055
Chlorapatites . . .	9,629	0,245	9,874	0,401	10,275
$\Delta$ . . . . .	0,085	—	0,085	—	0,065
Bromapatites . . .	9,714	0,245	9,959	0,381	10,340

On y trouve sur une ligne horizontale les paramètres des apatites contenant le même ion halogène : si l'on établit la loi de variation de ces paramètres en fonction des rayons des cations correspondants, on observe dans tous les cas une loi linéaire (fig. 15, courbes I, II et III).

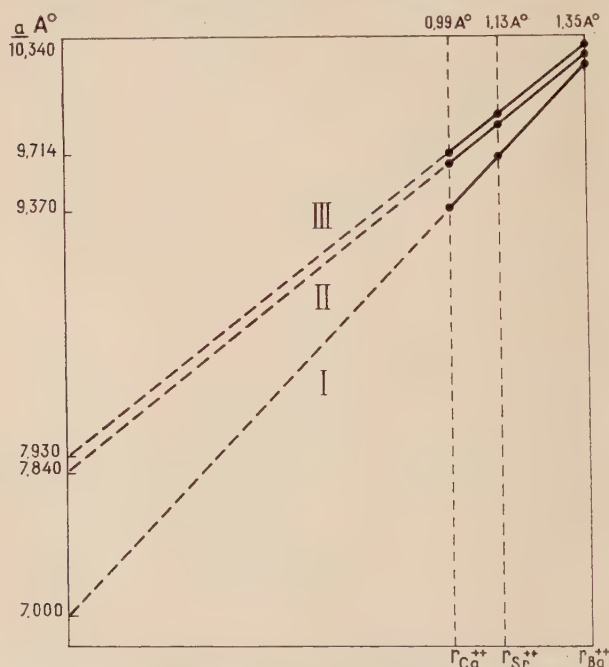


Fig. 15. — Variation des paramètres  $a$  d'apatites en fonction du rayon des cations.

Courbe I. — Fluorapatites.

Courbe II. — Chlorapatites.

Courbe III. — Bromapatites.

Cette loi peut être représentée par une formule de la forme :

$$a = kr_{\text{Me}^{++}} + m$$

$a$  : paramètre de l'apatite,

$r_{\text{Me}^{++}}$  : rayon du cation.

Les valeurs de  $k$  et de  $m$  dépendent de la nature de l'ion halogène, comme le montre le tableau II.

TABLEAU II

	$k$	$m$
Fluorapatites . . . . .	2,39	7
Chlorapatites . . . . .	1,80	7,84
Bromapatites . . . . .	1,79	7,93

On voit sur ce tableau que les fluorapatites se distinguent nettement des autres. Mais il est admis, depuis les travaux de Hendriks, Jefferson et Mosley (15) que les ions chlore ne sont pas situés aux mêmes emplacements que les ions fluor : ils se trouvent en effet environ à mi-chemin entre les positions de ces derniers (fig. 16).

On conçoit que, dans ces conditions, les mailles de la fluor- et de la chlorapatite se déforment de façons différentes lorsque l'on remplace un cation par un autre plus volumineux. Nos résultats montrent en outre que les ions brome occupent probablement des positions analogues à celles des ions chlore ; cela pourrait rendre compte en effet de l'égalité des coefficients  $k$  pour la chlor- et la bromapatite. Le calcul montre d'ailleurs que les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$  ne peuvent pas occuper les mêmes sites que les ions  $\text{F}^-$  dans les apatites strontique et barytique ; les ions  $\text{F}^-$  sont en effet entourés par trois ions alcalino-terreux situés dans le même plan, et la place disponible dans ce plan est insuffisante pour y placer des ions plus volumineux que  $\text{F}^-$  (fig. 16).

Cette étude des apatites simples montre donc que les paramètres  $a$  sont fonctions linéaires des rayons des cations. Nous avons recherché si cette relation est également valable pour les solutions solides (30).

Il est possible de définir, par chaque solution solide, un rayon ionique  $r$  des cations donné par la formule :

$$r = \frac{(\text{A}^{++})r_{\text{A}^{++}} + (\text{B}^{++})r_{\text{B}^{++}}}{(\text{A}^{++}) + (\text{B}^{++})}$$

$(\text{A}^{++})$  : concentration en ions  $\text{A}^{++}$  dans la solution solide,

$(\text{B}^{++})$  : concentration en ions  $\text{B}^{++}$  dans la solution solide,

$r_{\text{A}^{++}}$  et  $r_{\text{B}^{++}}$  rayons des ions  $\text{A}^{++}$  et  $\text{B}^{++}$ .

Cette relation permet d'assimiler le réseau de la solution solide à celui d'une apatite contenant un seul cation de rayon  $r$ . On trouve également de cette façon, une relation linéaire entre les paramètres  $a$ , des solutions solides et les rayons  $r$  (fig. 17). Cela permet de comprendre que les paramètres  $a$ , des apatites mixtes Ca-Ba varient suivant la loi de Vegard, en dépit de l'existence d'une lacune de miscibilité : le rayon ionique moyen des cations est en effet le seul facteur qui agisse apparemment sur  $a$ , pour un ion halogène donné.

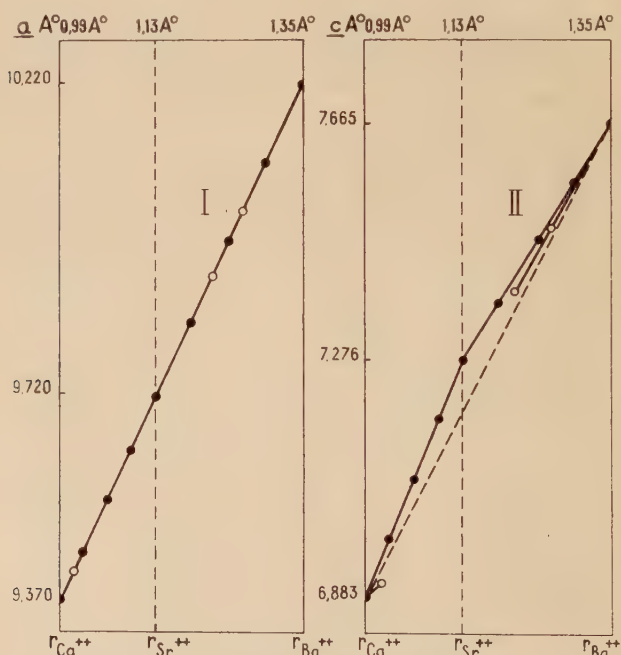


Fig. 17. — Variation des paramètres  $a$  et  $c$  des fluorapatites calco-strontique strontio-barytique et calco-barytique en fonction du rayon des ions alcalino-terreux.

(●) Fluorapatites mixtes Ca-Sr et Sr-Ba.

(○) Fluorapatites mixtes Ca-Ba.

Si l'on se reporte maintenant, à nouveau, au tableau I, p. 68, on trouve sur une même colonne, les valeurs des paramètres  $a$  des apatites renfermant deux ions halogènes différents. On voit que le paramètre  $a$  des apatites est peu sensible aux dimensions des ions halogènes : lorsque l'on y remplace en effet le fluor par le brome, le diamètre des ions halogènes varie de 1,26 Å ( $d_F = 2,66$  Å,  $d_{Br} = 3,92$  Å),



et le paramètre  $a$  ne varie que de 0,34 Å pour les apatites calciques et de 0,12 Å pour les apatites barytiques. Cette observation est en accord avec l'opinion de Beevers et McIntyre (31) suivant laquelle la stabilité des apatites est due essentiellement à l'assemblage des cations et des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  : les ions halogènes trouvent leurs places dans l'axe des canaux qui traversent le réseau en ne provoquant qu'une faible déformation parallèlement aux plans de base. Il n'existe d'ailleurs généralement pas de relation linéaire entre les valeurs des paramètres  $a$  et les rayons des ions halogènes.

**2° Variations du paramètre  $c$ .** — Les valeurs des paramètres  $c$  des différentes apatites alcalino-terreuses que nous avons préparées sont rassemblées sur le tableau III.

Les paramètres des apatites contenant le même cation, figurent sur une même colonne ; on voit que ces paramètres diminuent lorsque le rayon de l'ion halogène augmente. Mais cette diminution est limitée : en effet les paramètres  $c$  de la chlor- et de la bromapatite strontique sont identiques, ainsi que ceux des apatites barytiques correspondantes.

TABLEAU III

	Ca	$\Delta$	Sr	$\Delta$	Ba
Fluorapatite. . . . .	6,88 <sub>3</sub>	0,39 <sub>3</sub>	7,27 <sub>6</sub>	0,38 <sub>9</sub>	7,66 <sub>5</sub>
$\Delta$ . . . . .	0,10 <sub>7</sub>	—	0,09 <sub>2</sub>	—	0,018
Chlorapatite. . . . .	6,77 <sub>6</sub>	0,40 <sub>8</sub>	7,18 <sub>4</sub>	0,46 <sub>3</sub>	7,64 <sub>7</sub>
$\Delta$ . . . . .	0,01 <sub>8</sub>	—	0,00 <sub>0</sub>	—	0,00 <sub>1</sub>
Bromapatite. . . . .	6,75 <sub>8</sub>	0,42 <sub>6</sub>	7,18 <sub>4</sub>	0,46 <sub>4</sub>	7,64 <sub>8</sub>

Nous avons cherché à interpréter ce comportement curieux des mailles d'apatites, en considérant les rayons des ions  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$ . Nous avons vu que ces ions sont situés entre deux plans distants de  $\frac{1}{2}c$ , occupés en particulier par des ions  $\text{Ca}^{++}$  qui sont liés aux halogènes. Mais la distance entre ces plans est en général inférieure au diamètre de l'ion halogène (tableau IV).

TABLEAU IV

	Chlor- apatite Ca	Cl. A. Sr	Cl. A. Ba	Brom- apatite Ca	Br. A. Sr	Br. A. Ba
Distance C/2 . . .	3,39 Å	3,59	3,82	3,38	3,59	3,82
Diamètre Cl <sup>-</sup> . . .	3,62	3,62	3,62	—	—	—
Diamètre Br <sup>-</sup> . . .	—	—	—	3,92	3,92	3,92

Nous pensons qu'il est donc nécessaire de faire intervenir une polarisation importante des ions halogènes pour les placer dans la maille.

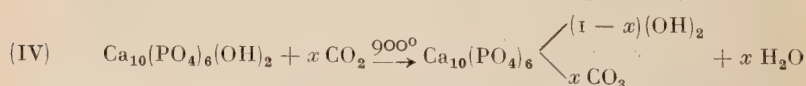
Ce facteur ne détermine pas, à lui seul la valeur minimum du paramètre  $c$  : celui-ci est en effet fonction des dimensions des ions alcalino-terreux (tableau III). Mais il n'existe pas de relation linéaire entre ces valeurs minima, et les rayons des cations. On ne trouve d'ailleurs pas non plus de relation linéaire entre les paramètres  $c$  et les rayons des cations des apatites renfermant un ion halogène donné. Dans ce cas cependant, le paramètre  $c$  augmente avec le rayon du cation.

La déformation des mailles des apatites perpendiculairement aux plans de base apparaît donc comme un phénomène complexe : lorsque l'on remplace en effet un ion par un autre plus volumineux, on peut assister à une augmentation ou à une diminution du paramètre  $c$ , et il est possible qu'en général ces deux déformations interviennent simultanément. On conçoit que, dans ces conditions, l'existence d'une lacune de miscibilité dans le système apatite calcique-apatite barytique provoque une discontinuité dans la courbe de variation du paramètre  $c$ .

## CHAPITRE IV

### Synthèse et étude des propriétés de l'apatite strontique carbonatée.

On sait que l'apatite carbonatée peut être obtenue par action du gaz carbonique sec sur l'hydroxyapatite vers 900°. Cette méthode, imaginée par Wallaëys (9), lui a permis de préparer une apatite calcique carbonatée. Il n'a pu remplacer, dans ces conditions, que 60 p. 100 des ions hydroxyle par des ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, suivant l'équation (IV) :



Mais notre étude des apatites alcalino-terreuses nous a montré que le remplacement des ions F<sup>-</sup> par les ions Cl<sup>-</sup> ou Br<sup>-</sup>, provoque une

déformation des mailles cristallines des apatites strontiques ou barytiques beaucoup plus faible que celle des apatites calciques. Nous avons pensé que ces premières apatites pourraient donc mieux fixer que les apatites calciques des ions aussi volumineux que les ions  $\text{CO}_3^{--}$ , et nous avons cherché à vérifier cette hypothèse. Nous avons soumis pour cela l'hydroxyapatite strontique  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  à l'action du gaz carbonique sec sous la pression atmosphérique (32). On voit sur la figure 18 (courbe I) la courbe de thermopesée obtenue au cours de ce chauffage : cette courbe

traduit une augmentation de poids de l'apatite. Afin de rechercher le mécanisme de la réaction observée nous avons réalisé cette dernière dans un tube laboratoire placé dans un four et parcouru par un courant de gaz carbonique préalablement desséché (\*). A la

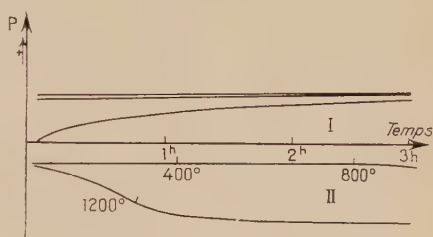


Fig. 18.

sortie, le gaz carbonique passait dans des tubes absorbeurs tarés contenant du perchlorate de magnésium ; nous pouvions ainsi doser la vapeur d'eau éventuellement dégagée au cours de la réaction.

Nous avons pris soin, d'autre part, de peser les nacelles contenant l'apatite avant et après le traitement ; il nous était ainsi possible de connaître, au cours d'un essai, le gain de poids dû à la fixation du gaz carbonique, et la quantité d'eau dégagée au cours de la réaction. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau V.

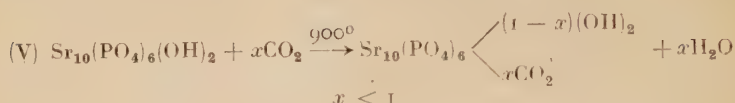
TABLEAU V

Poids de l'hydroxy- apatite Sr	Poids de $\text{CO}_2$ fixé		Poids d'eau dégagée	
	Valeur expérimentale (mg)	Valeur calculée (mg)	Valeur expérimentale (mg) (1)	Valeur calculée (mg)
1,5 g	39,6	39,6	16	16,2
1 g	26,4	26,4	10,5	10,8

(1) Ces valeurs ont été obtenues après avoir déduit la quantité d'eau correspondant à l'essai à blanc.

(\*) Le montage utilisé dans ces essais a été décrit dans une autre publication (21) (21 bis).

Ces résultats peuvent être interprétés à l'aide de l'équation suivante :



Dans nos essais, le coefficient  $x$  indiqué dans l'équation a atteint 0,9. Si l'on adopte en effet cette valeur, on peut calculer la quantité de gaz dégagée au cours de la substitution : les résultats ainsi obtenus sont portés dans le tableau V (colonne : valeurs calculées). On constate un accord satisfaisant entre ces valeurs et les résultats expérimentaux.

On voit donc que la proportion d'ions  $\text{OH}^-$  remplacée par des ions  $\text{CO}_3^{--}$  dans l'hydroxyapatite strontique est nettement supérieure à la proportion observée avec l'apatite calcique correspondante (90 p. 100 au lieu de 60 p. 100).

Cette substitution provoque comme dans le cas de l'apatite calcique, une modification des dimensions de la maille. Cette modification est mise en évidence par les diagrammes de diffraction de rayons X que l'on voit sur la figure 19 (clichés I et II).

La détermination des paramètres cristallographiques de l'apatite contenant 0,9 mole de  $\text{CO}_2$  nous conduit aux valeurs suivantes :

$$a = 9,88 \text{ \AA}, \quad c = 7,24 \text{ \AA}.$$

On assiste à une augmentation du paramètre  $a$  et à une légère diminution du paramètre  $c$  de l'hydroxyapatite strontique au cours de la réaction (les paramètres de l'hydroxyapatite sont en effet :  $a = 9,76_2 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,27_6 \text{ \AA}$ ) (19).

Cette déformation est donc comparable à celle que l'on observe lorsque l'on remplace dans le réseau de l'apatite un ion halogène par un autre plus volumineux : on peut en outre constater que les paramètres cristallographiques de l'apatite strontique carbonatée sont très voisins de ceux de la bromapatite correspondante : on voit donc que les ions  $\text{CO}_3^{--}$ , comme les ions  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{Br}^-$ , peuvent être introduits dans le réseau de l'apatite strontique sans déformation importante de la maille.

Enfin, on sait que les sites occupés par les ions halogènes se trouvent sur des axes ternaires hélicoïdaux : ces axes peuvent servir d'axe de symétrie aux groupements  $\text{CO}_3^{--}$ . Les données cristallographiques ne semblent donc pas s'opposer à l'existence de groupements  $\text{CO}_3^{--}$  dans les sites des ions halogènes.



## Étude des propriétés de l'apatite strontique carbonatée.

Nous avons étudié d'une part, la stabilité de l'apatite strontique carbonatée à haute température, et d'autre part la réaction de ce composé avec le fluorure de strontium à l'état solide.

**1° Action de la chaleur.** — Nous avons chauffé une quantité connue d'apatite carbonatée dans un tube laboratoire parcouru par un courant d'azote ou d'oxygène sec et privé totalement de gaz carbonique. A la sortie, le gaz traversait des tubes absorbeurs tarés contenant de l'amianté sodée et du perchlorate de magnésium suivant le procédé indiqué par Charlot (33) (\*).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Poids d'apatite carbonatée	Poids de CO <sub>2</sub> contenu dans cette apatite	Poids de CO <sub>2</sub> dégagé
1,5 g	39,6 mg	39,6 mg
1 g	26,4 mg	26,4 mg

On peut conclure, à partir de ces résultats, que la totalité du gaz carbonique contenu dans l'apatite s'est dégagé au cours du chauffage. La réaction réalisée dans des conditions identiques sur la thermobalance conduit à la courbe II, figure 18.

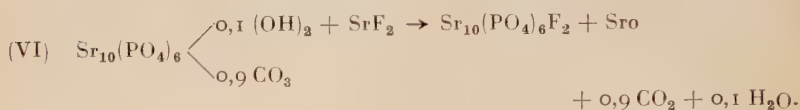
Le solide obtenu après ce traitement est très avide d'eau ; il fixe cette dernière dès la température ordinaire, en reconstituant l'hydroxyapatite strontique.

**2° Action du fluorure de strontium.** — Nous avons vu que l'ion F<sup>-</sup> du fluorure de strontium déplace par chauffage à 600°, les ions OH<sup>-</sup> de l'hydroxyapatite (28). Nous envisageons ici si cette réaction reste valable pour l'apatite carbonatée correspondante.

Nous avons chauffé un mélange contenant de l'apatite strontique carbonatée avec du fluorure de strontium dans les proportions correspondant à la réaction et nous avons suivi les phénomènes par thermo-

(\*) Le perchlorate de magnésium a pour effet de retenir la vapeur d'eau au cours de la fixation du gaz carbonique, suivant l'équation :  $2 \text{ NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

pesée en température croissante. Nous avons ainsi constaté que la réaction de substitution des ions  $\text{CO}_3^{--}$  par les ions  $\text{F}^-$  se produit à partir de  $900^\circ$  suivant l'équation (VI) :



On obtient finalement la fluorapatite strontique que nous avons caractérisée par ses paramètres cristallographiques (28) (fig. 19, cliché III).

La perte de poids dans cette réaction est en bon accord avec la quantité théorique déduite de l'équation. Nous avons donc retrouvé à l'aide de cette réaction la composition de l'apatite strontique carbonatée, que nous avons déterminée par ailleurs.

CONCLUSION. — Nous avons observé que l'hydroxyapatite strontique réagit comme l'hydroxyapatite calcique, avec le gaz carbonique sec vers  $900^\circ$ .

La réaction consiste en une substitution des ions  $\text{OH}^-$  de l'hydroxyapatite par des ions  $\text{CO}_3^{--}$  et nous avons vérifié quantitativement ce phénomène. Mais on constate que la proportion d'ions  $\text{OH}^-$  ainsi remplacée croît notablement quand on passe de l'hydroxyapatite calcique à l'apatite strontique correspondante (elle passe en effet de 60 à 90 p. 100). Les dimensions de la maille de l'hydroxyapatite initiale jouent donc ici certainement un rôle important : l'hydroxyapatite barytique fixerait probablement une quantité encore plus importante de gaz carbonique, mais nous n'avons pas réalisé cette réaction en raison des difficultés rencontrées pour préparer cette hydroxyapatite (voir chapitre I).

D'autre part, la substitution des ions  $\text{OH}^-$  par des ions  $\text{CO}_3^{--}$ , provoque une modification des paramètres de l'apatite strontique ; on observe que la fixation du gaz carbonique provoque une augmentation du paramètre  $a$ , de l'hydroxyapatite et une diminution du paramètre  $c$ .

Les résultats d'ordre chimique et cristallographique permettent donc de penser que les ions  $\text{CO}_3^{--}$  des apatites carbonatées peuvent se trouver dans les mêmes sites que les ions halogènes. Cette observation vient s'opposer aux conclusions de Gruner et McConnel (34).

## CONCLUSIONS

1° Le phosphate tristrontique hydraté et l'hydroxyapatite strontique peuvent être préparés par des méthodes analogues à celles qui conduisent aux phosphates de calcium correspondants.

Le phosphate tristrontique hydraté est un semi-hydrate de formule  $[\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2]_3, 1/2 \text{ H}_2\text{O}$ , analogue au phosphate tricalcique hydraté ; il présente, comme lui, une structure hexagonale d'apatite, et ses paramètres sont nettement différents de ceux de l'hydroxyapatite strontique.

2° Le phosphate tribarytique hydraté et l'hydroxyapatite barytique ne peuvent pas être obtenus à l'état pur par nos méthodes de préparation. En particulier, la neutralisation de l'acide orthophosphorique par la baryte donne naissance au phosphate tribarytique anhydre, au lieu de l'hydroxyapatite que l'on pouvait attendre.

Les phosphates de baryum se distinguent donc nettement des autres phosphates alcalino-terreux.

3° Les méthodes de préparation des apatites calciques halogénées par réaction dans l'état solide peuvent être transposées à la préparation des apatites strontiques et barytiques correspondantes.

4° L'étude des systèmes binaires d'apatites renfermant le même halogène montre qu'il existe une miscibilité complète entre les apatites calciques et strontiques d'une part, strontiques et barytiques d'autre part.

On observe au contraire une lacune de miscibilité dans les systèmes apatite calcique-apatite barytique. Cette lacune est comprise entre 6 et 61 p. 100 d'atomes de baryum environ, et ces limites varient très peu lorsque l'on modifie la nature des ions halogènes.

Il existe d'autre part une miscibilité complète dans tous les systèmes binaires d'apatites contenant un cation déterminé, et deux ions halogènes différents.

5° Les déformations des mailles d'apatites provoquées par ces substitutions donnent lieu aux observations suivantes :

— Les paramètres  $a$  augmentent toujours lorsque l'on remplace un ion par un autre plus volumineux. Cette augmentation est une fonction linéaire des rayons des cations. Les rayons des ions halogènes jouent un rôle beaucoup moins important que ceux des cations, surtout lorsque ces derniers sont volumineux (strontium et baryum).

— Les paramètres  $c$  varient de façon plus complexes ; ils augmentent lorsque l'on remplace un cation par un autre plus volumineux, mais il n'existe pas de relation linéaire entre cette augmentation et les rayons

des cations. Ils diminuent au contraire lorsque l'on remplace un ion halogène par un autre plus volumineux, mais cette diminution est limitée ; la limite est fonction de la nature des cations.

Il semble donc que les mailles d'apatite se déforment de telle façon qu'une augmentation du paramètre  $a$ , soit compensée, dans la mesure du possible, par une diminution du paramètre  $c$ .

D'autre part, les ions halogènes ne paraissent pas participer étroitement à l'édification du réseau ; il peut arriver en effet que le remplacement du fluor par le brome n'entraîne qu'une très faible variation des paramètres de l'apatite. Cette observation rejoint la conclusion de Beevers et MacIntyre suivant laquelle la stabilité des apatites repose essentiellement sur l'assemblage des ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{PO}_4^{---}$  : les ions halogènes se placeraient dans les canaux qui traversent le réseau.

6° L'apatite strontique carbonatée peut être préparée par action du gaz carbonique sec sur l'hydroxyapatite strontique : la réaction consiste en un remplacement de deux ions  $\text{OH}^-$  par un ion  $\text{CO}_3^{--}$ . La proportions d'ions  $\text{OH}^-$  ainsi substitués est nettement supérieure à celle que l'on atteint avec l'apatite calcique (90 p. 100 au lieu de 60 p. 100). L'accroissement de la place disponible dans les sites  $\text{OH}^-$  (ou halogènes), lorsque l'on passe de l'apatite calcique à l'apatite strontique, semble donc favoriser la réaction.

L'apatite strontique carbonatée se décompose à  $900^\circ$  dans une atmosphère sèche privée de gaz carbonique ; il se forme un composé très avide d'eau qui se transforme rapidement, à l'air dès la température ordinaire, en hydroxyapatite.

(Laboratoire de Chimie Appliquée,  
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5<sup>e</sup>).

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. KLEMENT. — *Z. Anorg. Chem.*, 1939, **242**.
- (2) H. BRASSEUR et M. J. DALLEMAGNE. — *Colloque international des réactions dans l'état solide*, Paris, 1948.
- (3) H. BRASSEUR. — *Bull. Soc. Fr. Min. et Crist.*, 1957, **80**, 194.
- (4) L. MERKER et H. WONDRACTCHEK. — *Z. Krist.*, 1957, 109-110.
- (5) G. CHAUDRON et R. WALLAEYS. — *Colloque international des réactions dans l'état solide*, Paris, 1948.
- (6) R. WALLAEYS. — *Thèse Paris*; *Ann. Chem.*, 1952, 7808.
- (7) G. CHAUDRON, R. WALLAEYS et G. MONTEL. — *C. R. du 27<sup>e</sup> Congrès de chimie industrielle*, Bruxelles, septembre 1954, **2**, 582.
- (8) L. HENRY. — *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1953.
- (9) R. WALLAEYS. — *C. R. du Colloque de l'Union internationale de chimie pure et appliquée*, Münster, septembre 1954, 183.



- (10) A. GUINIER. — *Ann. Phys.*, 1939, **42**, 1610; *La radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1945.
- R. FAIVRE et G. CHAUDRON. — *11<sup>e</sup> Congrès de chimie pure et appliquée*, Londres, 1947, 212.
- R. FAIVRE. — *Métalux et corrosion*, 1947, 258.
- (11) A. CARNOT. — *Ann. Mines*, 1893, **9**, n° 3, 155.
- (12) P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1919, **169**, 1161.
- (13) A. A. SANFOURCHE et A. KRAPIVINE. — *C. R.*, 1945, **220**, 784.
- (14) DELABRE. — *Thèse Lille*, 1941.
- (15) HENDRIKS, JEFFERSON et MOSLEY. — *Zeitschr. Krist.*, 1931, **81**, 352.
- (16) SCHLEEDÉ, SCHMIDT et KINDL. — *Z. für Elektrochem.*, 1932, **38**, 633.
- (16 bis) F. GIESECKE et W. RATJE. — *Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1941, **74**, 349.
- (17) M. J. DALLEMAGNE, H. BRASSEUR et J. MELON. — *Colloque international sur les réactions dans l'état solide*, Paris, 1948, 109.
- (18) G. MONTEL et G. CHAUDRON. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 839.
- (19) A.-N. AKHAVAN NIAKI et R. WALLAEYS. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 1050.
- (20) A. GUINIER. — *La radiocristallographie*. Dunod, Paris, 1956.
- (21) A.-N. AKHAVAN NIAKI. — *Thèse Université Paris*, juin 1958.
- (21 bis) A.-N. AKHAVAN NIAKI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 705.
- (22) L. ANDRÉS, J. IVAGNE et Y. BERQUIN. — *C. R.*, 1952, **234**, 2285; *Chem. Ind.*, 1955, **73**, 531.
- (23) E. HAYEK et H. NEWESELY. — *Monatsh. Chem.*, 1958, **89**, 88.
- (24) SAINTE-CLAIRE DEVILLE et CARON. — *C. R. Acad. Sci.*, 1858, **47**, 985.
- (25) DITTE. — *C. R.*, 1884, **99**, 792.
- (26) NACKEN. — *Zentralblatt Miner.*, 1912, 549.
- (27) G. MONTEL et G. CHAUDRON. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 318.
- (28) A.-N. AKHAVAN NIAKI et WALLAEYS. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 1556.
- (29) MENZIES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 934.
- (30) A.-N. AKHAVAN NIAKI et G. MONTEL. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 2486.
- (31) C. A. BEEVERS et D. B. MACINTYRE. — *Miner. Mag.*, 1944-1946, **27**, 254.
- (31) A.-N. AKHAVAN NIAKI, G. MONTEL et R. WALLAEYS. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 1999.
- (33) G. CHARLOT et D. BEZIER. — *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, 1949, 365. Masson.
- (34) S. W. GRUNER et D. MACCONNEL. — *Zeitschr. Krist.*, 1937, **97 A**, 208.
- (35) *Strukturbericht*, vol. **2**, 1928-1932, 100.



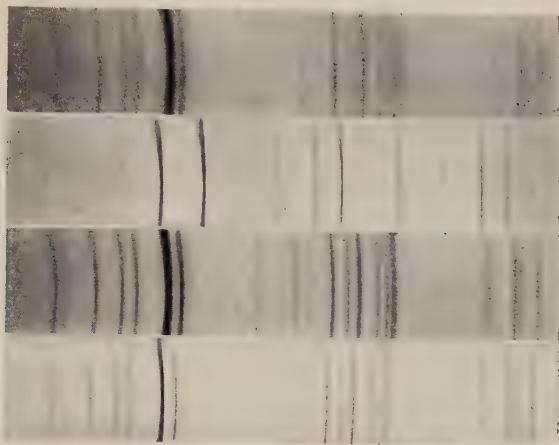


Fig. 1. — Diagramme de diffraction des rayons X.

Cliché I. — Phosphate tristrontique hydraté précipité.

Cliché II. — Phosphate tristrontique anhydre.

Cliche III. — Hydroxyapatite strontique précipitée.

Cliché IV. — Hydroxyapatite strontique calcinée.

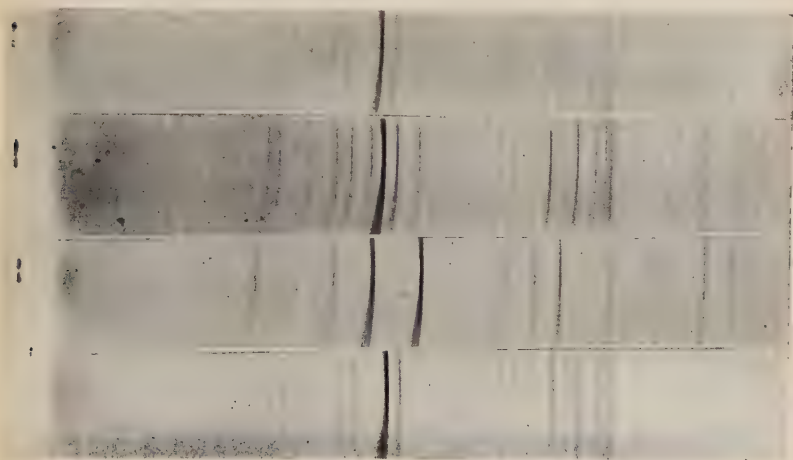


Fig. 4. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

Cliché I. — Apatite barytique précipitée à 0° (pH = 9,5).

Cliché II. — Apatite précédente chauffée à 1 000°.

Cliché III. — Phosphate tribarytique anhydre.

Cliché IV. — Apatite barytique précipitée à 90° (pH = 9,5).

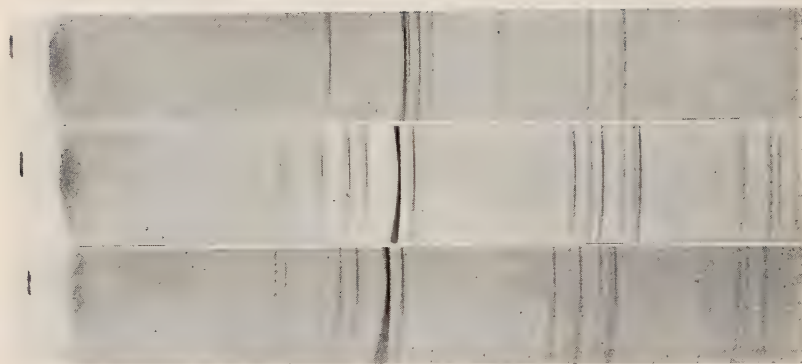


Fig. 5. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

- Cliché I. — Fluorapatite calcique.  
Cliché II. — Fluorapatite strontique.  
Cliché III. — Fluorapatite barytique.

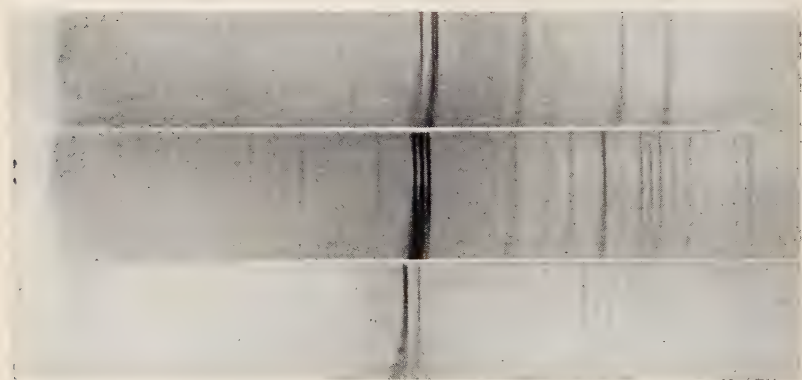


Fig. 6. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

- Cliché I. — Chlorapatite calcique.  
Cliché II. — Chlorapatite strontique.  
Cliché III. — Chlorapatite barytique.



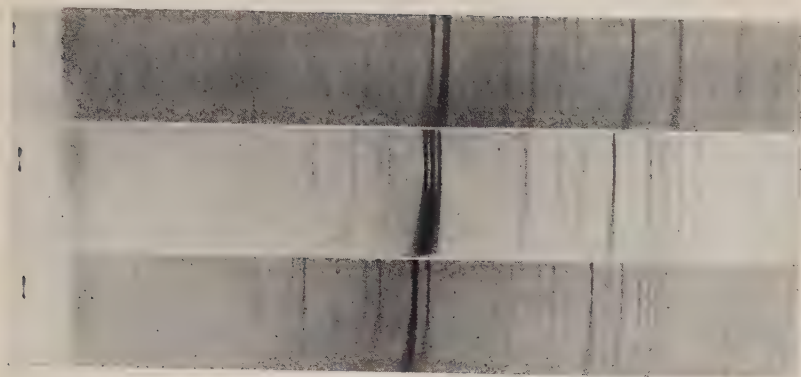


Fig. 7. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

- Cliché I. — Bromapatite calcique.  
Cliché II. — Bromapatite strontique.  
Cliché III. — Bromapatite <sup>1</sup>arytique.

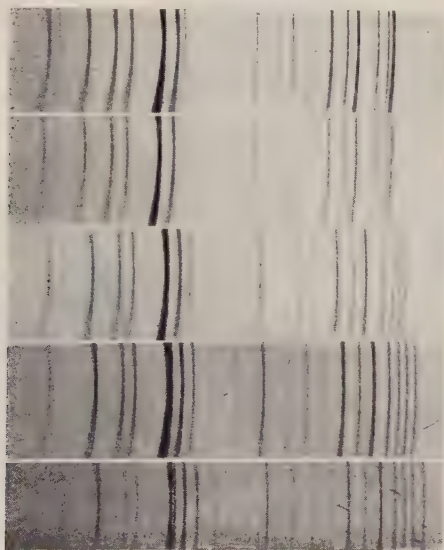


Fig. 8. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

- Cliché I. — Fluorapatite strontique.  
Cliché II. — Fluorapatite calco-strontique (25 p. 100 at. Ca).  
Cliché III. — Fluorapatite calco-strontique (50 p. 100 at. Ca).  
Cliché IV. — Fluorapatite calco-strontique (75 p. 100 at. Ca).  
Cliché V. — Fluorapatite calcique.



Fig. 10. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

- Cliché I. — Fluorapatite calcique.  
 Cliché II. — Fluorapatite calco-barytique (25 p. 100 at. Ba).  
 Cliché III. — Fluorapatite calco-barytique (64 p. 100 at. Ba).  
 Cliché IV. — Fluorapatite calco-barytique (75 p. 100 at. Ba).  
 Cliché V. — Fluorapatite barytique.



Fig. 12. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

- Cliché I. — Chlorapatite strontique.  
 Cliché II. — Chlorapatite calco-strontique (25 p. 100 at. Ca).  
 Cliché III. — Chlorapatite calco-strontique (50 p. 100 at. Ca).  
 Cliché IV. — Chlorapatite calco-strontique (75 p. 100 at. Ca).  
 Cliché V. — Chlorapatite calcique.

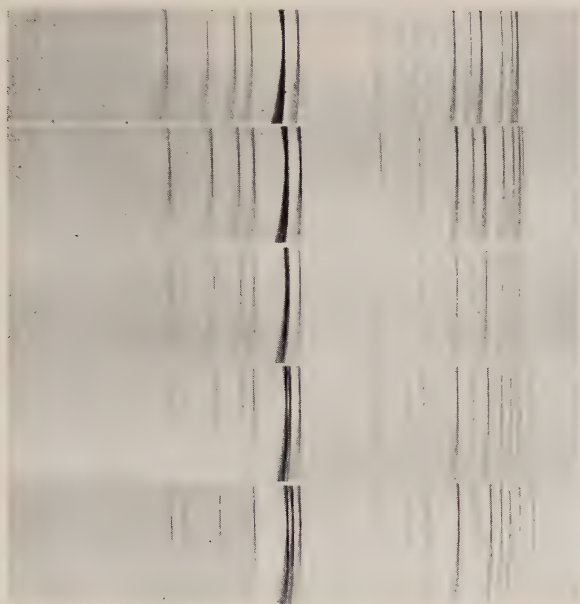


Fig. 13. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

Cliché I. — Fluorapatite strontique.

Cliché II. — Fluor-chlorapatite strontique (25 p. 100 Cl).

Cliché III. — Fluor-chlorapatite strontique (50 p. 100 Cl).

Cliché IV. — Fluor-chlorapatite strontique (75 p. 100 Cl).

Cliché V. — Chlorapatite strontique.

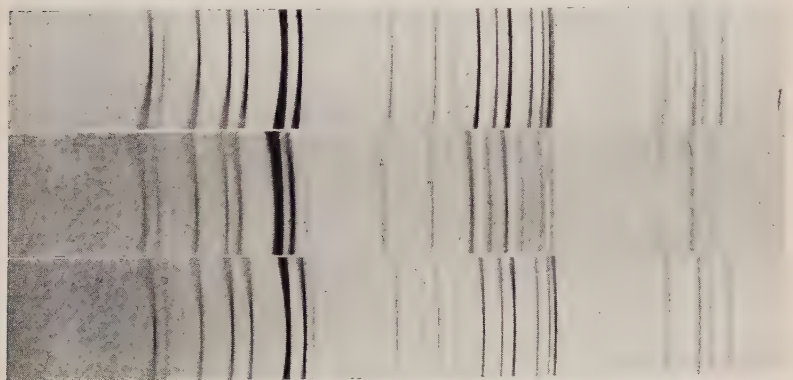


Fig. 19. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

Cliché I. — Hydroxyapatite strontique.

Cliché II. — Apatite strontique carbonatée.

Cliché III. — Fluorapatite strontique.

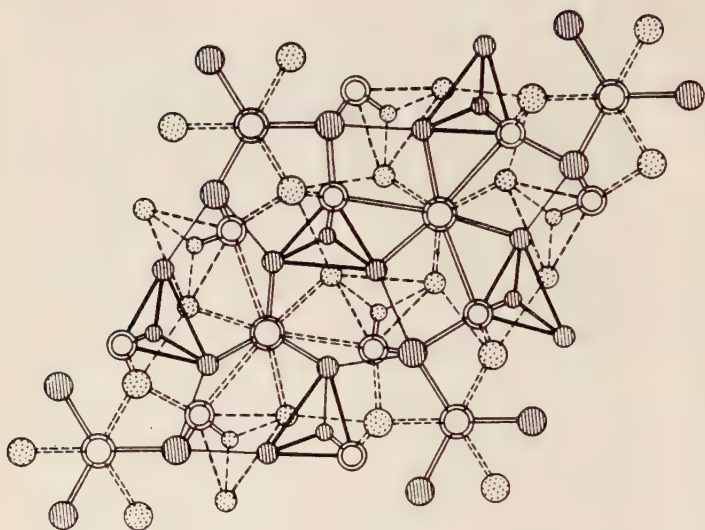


Fig. 16. — Projection de la structure d'apatite sur le plan de base (35).

- |  |                                 |                                   |
|--|---------------------------------|-----------------------------------|
| ⊙ (dots) Ca à $1/4$ c                              | ⊙ (diagonal lines) Ca à $3/4$ c | ⊙ (circle) Ca à 0 et $1/2$ c      |
| ⊙ (dots) P à $1/4$ c                               | ⊙ (diagonal lines) P à $3/4$ c  |                                   |
| ⊙ (circle) Cl à 0 et $1/2$ ou F à $1/4$ et $3/4$ c |                                 |                                   |
| ⊙ (dots) O à $1/5$ c                               | ⊙ (diagonal lines) O à $3/4$ c  | ⊙ (circle) O à $1/20$ c, $9/20$ . |

# ÉTUDE DE QUELQUES CARBAMATES MÉTALLIQUES (\*)

Par MAURICE-A. BERNARD

## INTRODUCTION

L'acide carbamique de formule  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OH}$  est un composé qui n'a pas été isolé car il se décompose rapidement dès qu'on cherche à le former. Par contre certains de ses dérivés sont connus depuis longtemps en particulier ses esters ou uréthannes <sup>(1)</sup>, des sels dont le plus connu est le carbamate d'ammonium <sup>(2)</sup> à <sup>(8)</sup> qui s'obtient par union de l'anhydride carbonique et de l'ammoniac.

## PRÉPARATION DES CARBAMATES

### 1° Méthodes de préparation.

Les méthodes de préparation des carbamates peuvent se classer d'après le milieu réactionnel utilisé. On peut, en effet, obtenir des carbamates par réaction entre des phases solides <sup>(9)</sup> <sup>(10)</sup>, en solution

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 15 décembre 1958 devant la Commission d'examen.

(1) V. GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, Masson, Paris, 1937, 14.

(2) DAVY, *Edimb. Phil. J.*, 1834, 16, 245.

(3) ROSE, *Ann. Chem. Ph. Lieb.*, 1839, 30, 47.

(4) BASAROFF, *J. Chem. Soc.*, 1868, 21, 194 ; *J. prakt. Chem.*, 1870, 2, 1, 283.

(5) DIVERS, *J. prakt. Chem.*, 1868, 105, 478 ; *Phil. Mag.*, 1868, 36, 126 ; *Chem. News*, 1870, 22, 73 ; *J. Chem. Soc. London*, 1870, 23, 171, 359, 364.

(6) GAY-LUSSAC, *Mém. Arcueil*, 1889, 2, 207.

(7) T. YOSHIDA, *Proc. Imp. Acad.*, 1936, 12, 191.

(8) P. PASCAL, *Nouveau traité de chimie minérale*, Masson, Paris, 1956, 10.

(9) I. G., Brevet français n° 696 374, 1930.

(10) SOCIÉTÉ D'ÉTUDES CHIMIQUES POUR L'INDUSTRIE ET L'AGRICULTURE, Brevet français n° 687 129, 1929.



aqueuse <sup>(11)</sup> à <sup>(17)</sup>, dans des solvants organiques <sup>(18)</sup>, ou enfin dans l'ammoniac liquide.

Sauf cas particuliers, ou bien lorsque les carbamates servent uniquement d'intermédiaires pour la préparation d'autres corps (cyanates, cyanamides, carbonates) les méthodes de préparation par voie sèche ou en solution aqueuse sont inapplicables du fait de la médiocre stabilité thermique des carbamates et de leur rapide dégradation par l'eau. Cette « hydrolyse » facile a orienté certains chercheurs vers l'utilisation de solvants non aqueux : benzène, pétrole <sup>(18)</sup>, etc., et surtout ammoniac liquide.

Dans ce dernier cas trois méthodes ont été préconisées pour préparer des carbamates. Elles utilisent toutes comme point de départ du carbamate d'ammonium obtenu *in situ* par action du gaz carbonique gazeux ou solide sur l'ammoniac liquide.

Les métaux alcalins, sodium par exemple, dissous dans l'ammoniac liquide réagissent sur le carbamate d'ammonium suivant la réaction <sup>(19)</sup> :



Pour cela, on envoie un courant de  $\text{CO}_2$  dans la solution bleue de sodium dans l'ammoniac.

Nous avons préparé de cette façon des échantillons de carbamate de sodium et de potassium. Ils ne présentent pas de différence avec ceux obtenus par la double décomposition saline qui sera décrite dans le prochain paragraphe. La préparation est rendue difficile par la formation de croûtes dures de carbamate d'ammonium empêchant l'agitation et obstruant les orifices du récipient. Il faut ensuite éliminer par chauffage l'excès de carbamate d'ammonium. Enfin, la méthode n'est pas généralisable, les solutions métalliques stables dans l'ammoniac se limitant pratiquement à celles de sodium et de potassium.

Une deuxième méthode de préparation utilise l'action des amidures

<sup>(11)</sup> DRECHSEL, *J. prakt. Chem.*, 1875, **41**, 284 et 1877, **2**, 16, 180 à 200; *Bull. Soc. Chim.*, 1879, **31**, 397.

<sup>(12)</sup> N. CARO, A. R. FRANCK et H. A. FRANCK, Brevet américain n° 2 002 656, 1935.

<sup>(13)</sup> THE MATHIESON ALKALI WORKS, Brevets américains n°s 1 964 723, 1933, 2 003 378, 1935; brevet français n° 751 609, 1933.

<sup>(14)</sup> THE MATHIESON ALKALI WORKS et R. B. MACMULLIN, Brevet anglais, n° 401 554, 1933; Brevet français n° 751 700, 1933.

<sup>(15)</sup> Geo. L. CUNNINGHAM et R. B. MACMULLIN, Brevets américains n°s 1 964 723 et 1 969 516, 1933.

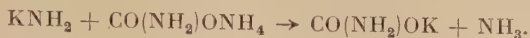
<sup>(16)</sup> W. K. MACREADY, Brevets anglais n°s 422 908, 1933, 437 453, 1935.

<sup>(17)</sup> TOSINORI KUKI et RYASABURO HARA, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, suppl. 118, 21.

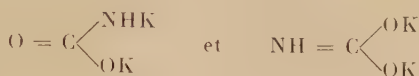
<sup>(18)</sup> C. BOSCH, Brevet américain n° 1 211 293, 1917.

<sup>(19)</sup> RENGADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **31**, 565.

sur le carbamate d'ammonium <sup>(20)</sup>. En particulier l'amidure de potassium donne :



On obtient également les dérivés dipotassiques :

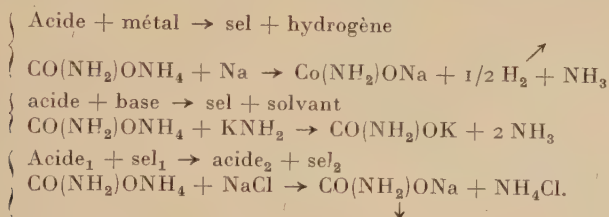


provenant des deux formes tautomères de l'acide carbamique.

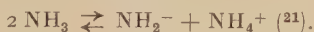
La généralisation est également difficile du fait de l'insolubilité des amidures (autres que  $\text{KNH}_2$ ) dans l'ammoniac.

La troisième méthode utilise une double décomposition entre un sel métallique et le carbamate d'ammonium. Elle sera étudiée dans le prochain paragraphe.

Notons que les trois méthodes signalées ci-dessus se ramènent aux schémas classiques :



En effet les ions  $\text{NH}_2^-$  et  $\text{NH}_4^+$  sont dans l'ammoniac liquide les supports des fonctions base et acide puisque :



## 2° Double décomposition dans l'ammoniac liquide. Généralités.

a) **Principe.** — Cette méthode repose sur une réaction du type :



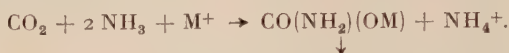
MA étant un sel du métal M dont on veut préparer le carbamate. Elle est possible dans ce sens grâce à l'insolubilité presque totale des carbamates dans l'ammoniac liquide à l'exception du carbamate d'ammo-

<sup>(20)</sup> J. S. BLAIR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 87, 95.

<sup>(21)</sup> FRANKLIN, *The nitrogen system of compounds*, R. P. C., New York, 1935.

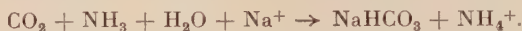
nium légèrement soluble (environ 1,5 g/l). Le carbamate d'ammonium résulte de l'action du gaz carbonique sur l'ammoniac liquide.

La réaction peut donc s'écrire :



↓

Elle présente, sous cette forme, une certaine similitude avec la réaction principale du procédé Solvay pour la fabrication du carbonate de sodium :



↓

De nombreux brevets ont d'ailleurs été pris pour appliquer cette réaction à la fabrication ultérieure des carbonates de sodium et de potassium (<sup>21 bis</sup>) à (<sup>32</sup>). Nous avons cherché à la mettre au point pour la préparation au laboratoire des carbamates purs, et nous avons jugé avantageux, à cet effet, de préparer le carbamate d'ammonium après avoir dissout le sel du métal dans l'ammoniac liquide de telle sorte que le carbamate d'ammonium à peine formé en solution réagisse sur le sel en donnant le carbamate insoluble.

**b) Appareillage.** — Il comporte essentiellement un tube de verre pyrex d'environ 500 cm<sup>3</sup> de capacité fermé par un rodage cône traversé par la tige d'un agitateur mécanique. Un ajutage latéral permet l'évacuation de l'ammoniac gazeux à travers une colonne desséchante. Le tube est refroidi par un vase Dewar contenant un mélange acétone-neige carbonique.

**c) Marche d'une expérience.** — Nous introduisons dans le tube refroidi 200 à 300 cm<sup>3</sup> d'ammoniac liquide. Nous utilisons l'ammoniac industriel de synthèse provenant d'une bouteille maintenue inclinée.

(<sup>21 bis</sup>) KALI INDUSTRIE A. G., THORSSELL et KRISTENSSON, Brevet anglais n° 300 629, 1927.

(<sup>22</sup>) WINTERSHALL A. G., Brevet anglais n° 348 825, 1929.

(<sup>23</sup>) AUDRIETH, *Angew. Chem.*, 1932, **45**, 385.

(<sup>24</sup>) SIRO VENTURA, SVEKITI ABE, RYUSABURO HARA, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1932, 35.

(<sup>25</sup>) I. G. FARBENINDUSTRIE A. G., Brevet français n° 730 759, 1933.

(<sup>26</sup>) NAOTO KAMEYAMA, SHUN ICHI, KUROSAWA et TAKEO MIKI, *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, 1933, 36.

(<sup>27</sup>) C. KRICHER, A. WEISS et K. O. SCHMITT, Brevet allemand n° 600 485, 1934.

(<sup>28</sup>) THORSSELL et KRISTENSSON, Brevet américain n° 2 002 681, 1935.

(<sup>29</sup>) I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. Brevet allemand n° 608 468, 1935.

(<sup>30</sup>) B. B. VASILEV, E. SEPEROVICH et V. M. FRIDMAN, *J. Chem. Ind. U.S.S.R.*, 1937, **14**, 719, 25 et **14**, 818, 24.

(<sup>31</sup>) TOSINORI KUKI, SIRO NIWA et RYOSABURO HARA, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, suppl. 76, 9.

(<sup>32</sup>) L. ROSENSTEIN, Brevet américain n° 2 534 298, 1950.

L'ammoniac, tel qu'il sort du tube, ne contient pratiquement comme impuretés qu'un peu d'eau, dont la quantité augmente à la suite des manipulations à l'air libre. Cependant, l'expérience nous a montré que cette eau n'affectait que de façon négligeable les carbamates que nous avons préparés. Nos premiers essais <sup>(33)</sup> nous avaient donné des sels légèrement hydrolysés, mais par la suite, en opérant plus rapidement, nous avons pu réduire l'hydrolyse à un faible pourcentage.

Nous dissolvons alors dans l'ammoniac liquide le sel du métal dont nous voulons préparer le carbamate en prévoyant un excès assez large d'ammoniac par rapport aux chiffres de solubilité du sel.

Nous introduisons ensuite rapidement de l'anhydride carbonique en quantité légèrement inférieure à la quantité stœchiométrique, afin d'éviter la présence de carbamate d'ammonium dans le précipité.

On peut utiliser l'anhydride carbonique à l'état gazeux. Il est alors possible de dessécher le gaz provenant d'une bouteille et d'évaluer son volume grâce à un débit-mètre. Mais le carbamate d'ammonium qui se forme immédiatement obstrue l'orifice du tube amenant le gaz carbonique. Il est plus commode de verser rapidement de la neige carbonique dans la solution ammoniacale.

La quantité d'eau introduite de cette façon est très faible. La perte de  $\text{CO}_2$  est également faible et ne gêne d'ailleurs pas la suite des opérations.

Le tube est alors fermé et son contenu, toujours refroidi, agité mécaniquement. Le rendement semble amélioré si l'agitation est longue. Nous avons empiriquement porté les durées d'agitation de 2 à 4 ou 5 heures. Ayant en vue la fabrication de sels purs et non le rendement, nous n'avons cependant pas cherché à étudier l'influence sur ce rendement du temps d'agitation, de la température, des proportions de constituants introduits dans le solvant. Cependant, dans presque tous les essais où nous les avons mesurés, les rendements sont bons, variant entre 60 p. 100 et 90 p. 100, ce qui, compte tenu des pertes multiples, correspond, dans le meilleur cas, à des réactions pratiquement totales.

L'agitation terminée, le contenu du tube est filtré à la trompe à eau sur un filtre en verre fritté. Le précipité est lavé à plusieurs reprises avec de l'ammoniac liquide et essoré. Toutes ces opérations pratiquées sous la hotte, doivent être menées aussi rapidement que possible, afin d'éviter l'hydrolyse du carbamate par l'humidité atmosphérique. Le filtrat est alors introduit dans un flacon sec relié à l'extérieur par l'intermédiaire d'une colonne desséchante. Après 24 heures, le sel sec est broyé au mortier et enfermé dans des tubes bien bouchés. Les carbamates ainsi préparée se conservent très bien et l'analyse après plusieurs mois ne montre pas de variations sensibles dans leur composition.

(33) M. BERNARD, *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 844.

**d) Conditions de réalisation.** — La technique décrite ci-dessus est applicable à un grand nombre de sels. Elle nécessite toutefois trois conditions qui, en fait, restreignent un peu les possibilités.

1) Il faut d'abord que le sel utilisé au départ soit soluble dans l'ammoniac liquide. Or, les sels relativement solubles (5 p. 100 ou plus en poids) se réduisent pratiquement aux halogénures (surtout iodures et bromures) aux cyanures et sulfocyanures, et pour les oxysels, aux nitrates, perchlorates, nitrites et persulfates <sup>(34)</sup>.

2) Il faut, en plus, que ce sel soit anhydre, et l'on sait que les sels les plus solubles dans un solvant polaire sont en général les plus facilement solvatés et en particulier les plus difficiles à obtenir en anhydres.

3) Enfin, le sel introduit dans l'ammoniac peut y subir une ammoniolyse partielle ou totale perturbant la marche de la réaction prévue. C'est, en particulier, le cas des halogénures qui subissent une ammoniolyse croissant en même temps que le caractère covalentiel de la molécule augmente (c'est-à-dire croissant des chlorures aux iodures) <sup>(35)</sup>. Nous en verrons un exemple avec l'iodure de mercure.

Nos essais ont presque tous été menés avec, au départ, un nitrate ou exceptionnellement un bromure, iodure ou perchlorate réunissant les conditions indiquées ci-dessus.

**e) Analyses.** — Les analyses que nous avons pratiquées mettent en jeu des techniques classiques. Nous procédons en général sur chaque sel à cinq essais différents :

1) Dosage du métal.

2) Pesée du gaz carbonique dégagé par attaque acide, avec un appareil de Schroëtter.

3) Dosage de l'ammoniac total déplacé par la soude concentrée et reçu dans une solution titrée d'acide sulfurique dosé en retour (méthode de Schloesing).

4) Discrimination des groupements  $\text{NH}_2$  et  $\text{NH}_4$  (ou  $\text{NH}_3$ ) par action successive de solutions alcalines de  $\text{NaClO}$  et  $\text{NaBrO}$ .

5) Action du réactif de Fischer sur le carbamate dissous dans l'acide acétique anhydre <sup>(36)</sup>.

Les trois premiers essais sont évidemment indispensables, mais ils ne sont pas absolument concluants même s'ils donnent des résultats qui concordent à très peu près avec la formule présumée du carbamate.

---

<sup>(34)</sup> LINHARD et STEPHENS, *Z. physik. Chem.*, 1933, A 167, 87.

<sup>(35)</sup> AUDRIETH et KLEINBERG, *Non aqueous solvents*, J. Wiley, New York, 1953, 84.

<sup>(36)</sup> F. MARTIN, Société chimique de France, séance du 14 février 1958, cf. *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 4, 430.



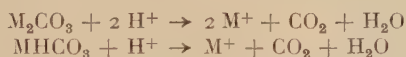
Par exemple, les trois premiers essais donnent à 5 p. 100 près les mêmes résultats pour  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{ONa}$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4)$  en mélange équimolaire.

Or, une solution alcaline de  $\text{NaClO}$  ne dégrade pas le groupement  $-\text{NH}_2$  des carbamates et n'aura donc aucune action sur  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{ONa}$ . Par contre, la même solution oxydara le groupement  $-\text{NH}_4$  de  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{ONH}_4$  avec un dégagement d'azote correspondant (37).  $\text{NaBrO}$  en solution alcaline dégage quantitativement tout l'azote tant des groupements  $-\text{NH}_2$  que des groupements  $-\text{NH}_4$ , ce qui permet de recouper le dosage de l'ammoniac par la méthode de Schloesing. Ces réactions sont surtout utiles dans le cas où le carbamate cristallise avec des molécules d'ammoniac. Cet ammoniac est alors mis en évidence et dosé séparément du  $-\text{NH}_2$  par la solution de  $\text{NaClO}$ .

L'utilisation du réactif de Fischer (38) permet également de discriminer les carbamates des carbonates et éventuellement de les doser l'un et l'autre. En effet, dissous dans l'acide acétique anhydre, un carbamate est décomposé comme suit :



c'est-à-dire sans production d'eau, alors qu'un carbonate mono ou bimétallique réagit suivant :



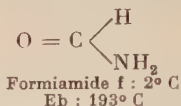
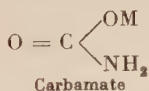
c'est-à-dire avec production d'une molécule d'eau par molécule de sel, cette eau pouvant être dosée par le réactif de Fischer. En résumé, un carbamate ne doit pas réagir sur une solution de  $\text{NaClO}$  (s'il est dépourvu d'ammoniac de cristallisation) et ne doit pas décolorer en milieu acétique le réactif de Fischer. Nous avons vérifié également dans nos essais que l'anion auxiliaire introduit au départ avec le métal ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) avait bien été éliminé sous forme de sel d'ammonium lors de la filtration et du lavage.

*f) Solvants des carbamates. Détermination cryométrique des masses molaires.* — Si l'on excepte l'eau, les carbamates sont peu ou pas solubles dans la plupart des solvants usuels. Après de nombreux essais, nous avons constaté que le meilleur solvant des carbamates (sauf du carbamate de plomb) est la formiamide (méthanamide)  $\text{HCONH}_2$ ,

(37) FENTON, *Chem. J. Society*, 1879, **35**, 12 et 1882, **41**, 262 ; *Proc. Roy. Soc.*, 1885, **39**, 386.

(38) K. FISCHER, *Angew. Chem.*, 1935, **48**, 394.

ce qui peut se justifier par la constante diélectrique élevée de ce corps et par une certaine similitude formulaire avec les carbamates :



Les solutions obtenues paraissent stables et le carbamate peut en général être précipité inaltéré de sa solution par addition d'alcool ou d'éther en excès.

Ceci nous a engagé à faire la cryoscopie des carbamates dans la formiamide.

Les masses molaires sont obtenues classiquement par la relation :

$$M = \frac{K}{\lim \left( \frac{\Delta\theta}{C} \right)_{C \rightarrow 0}}$$

$\Delta\theta$  abaissement cryoscopique, C titre de la solution  $\left( \frac{\text{masse soluté}}{\text{masse solvant}} \right)$  et K constante cyoscopique, l'extrapolation étant faite graphiquement.

Des essais effectués avec de l'urée pure nous ont donné pour valeur de la constante cryoscopique  $K = 3700$ , ce qui est en assez bon accord avec les valeurs publiées <sup>(39)</sup> à <sup>(41)</sup>.

### 3° Application à quelques carbamates.

Par double décomposition dans l'ammoniac liquide, ainsi qu'il a été exposé ci-dessus, nous avons préparé à l'état de pureté les carbamates des métaux suivants :

Colonne I <sub>A</sub> du tableau périodique	Lithium, sodium, potassium, rubidium, césium.
Colonne I <sub>B</sub> du tableau périodique	Cuivre II, argent.
Colonne II <sub>A</sub> du tableau périodique	Magnésium, calcium, strontium, baryum.
Colonne IV <sub>B</sub> du tableau périodique	Plomb.

<sup>(39)</sup> BRUNI TROVANELLI, *Atti Accad. Lincei, R. C. Sci. fis.*, 1904, **5**, 1311, 179.

<sup>(40)</sup> WALDEN, *Chem. Zbl.*, 1912, **1**, 122.

<sup>(41)</sup> WINTHER, *Z. physik. Chem.*, 1933, **60**, 585.

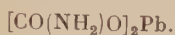
a) **Analyses.** — Elles sont en bon accord avec les formules suivantes :

$\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OM}$  pour les alcalins ( $\text{I}_A$ ) sauf  $[\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OLi}]_2(\text{NH}_3)$ .

$[\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}]_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$   $[\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}]\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ .

$[\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}]_2\text{M}$  par les alcalino-terreux ( $\text{II}_A$ ) sauf  $[\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}]_2\text{Mg}(\text{NH}_2)$

et enfin :



La solvation de certains cations résulte évidemment du solvant utilisé. Les molécules d'ammoniac sont toujours fixées solidement sur le métal. La discrimination entre l'azote de ces molécules est l'azote du groupement  $\text{NH}_2$  se fait par oxydation avec  $\text{NaClO}$ .

Citons à titre d'exemple les résultats d'une analyse d'un carbamate de rubidium (<sup>42</sup>).

**Analyse  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{ORb}$ .**

	$\text{CO}_2$	$\text{NH}_2$	Rb
Calc. p. 100 .	30,2	10,8	59
Tr. p. 100 .	29,6	10,8	58,2

b) **Cryoscopie.** — La cryoscopie des carbamates dans la formiamide donne des masses molaires apparentes en bon accord avec les masses molaires réelles si l'on suppose une ionisation totale des carbamates en solution.

Citons à titre d'exemples :

Carbamates	Rb	Cs	Ag	Cu	Li
Masses molaires apparentes :					
$M_a = K \lim \left( \frac{c}{\Delta t} \right)_{c \rightarrow 0}$ . . .	75	98	100	90	52,5
$M =$ masses molaires réelles . . .	146	193	202	250,5	150,9
Rapport $\frac{M}{M_a}$ . . . . .	1,94	1,96	2,02	2,8	2,9

Il n'y a difficulté d'interprétation que pour le lithium. On peut supposer une ionisation du type :



(<sup>42</sup>) M. BERNARD, C. R. Acad. Sci., 1956, 243, 1528.

Cependant l'étude de l'hydrolyse du carbamate de lithium (voir seconde partie) semble indiquer un processus différent d'ionisation dans l'eau avec formation de cation  $\text{Li}^+$  en libération d'ammoniac.

c) **Propriétés organoleptiques.** — Ainsi préparés les carbamates sont des solides pulvérulents, légèrement hygroscopiques, à forte odeur d'ammoniac. Ils sont blancs avec des nuances diverses à l'exception du carbamate de cuivre bleu-violet. Les carbamates alcalins sont très facilement solubles dans l'eau sans dégagement gazeux ni effet thermique sensible si la dilution est suffisante. En fait, la transformation des carbamates en carbonates est assez rapide en solution aqueuse. Elle se produit également lentement en atmosphère humide, mais les carbamates sont stables en vase clos. Dans le cas des carbamates de rubidium et de césium, elle fournit une méthode possible de préparation des carbonates de ces deux métaux à partir des iodures, bromures ou nitrates.

Les carbamates d'argent et de cuivre sont également solubles dans l'eau. La solution de carbamate de cuivre a la couleur bleu typique des ions cupritétrammine. D'ailleurs l'hydrolyse ne provoque pas dans les deux cas la formation d'un précipité.

Les carbamates alcalino-terreux sont également solubles dans l'eau mais la solution limpide obtenue se trouble au bout de quelques secondes par suite de la formation de carbonates insolubles. Le trouble s'accroît rapidement avec le temps et s'accompagne d'un précipité blanc, ce qui met en évidence de façon particulièrement suggestive l'hydrolyse rapide des carbamates. Cette hydrolyse est très notablement retardée par l'addition de soude. En milieu de  $\text{pH}$  élevé, le précipité n'apparaît qu'au bout de plusieurs minutes.

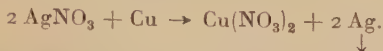
Le carbamate de plomb enfin semble très peu soluble dans l'eau. La fraction solubilisée est d'ailleurs hydrolysée rapidement et donne un précipité de carbonate basique. La stabilité des carbamates étant plus grande dans une solution ammoniacale concentrée et froide que dans l'eau pure il est possible après dissolution dans l'ammoniac de les précipiter par un excès d'alcool ou d'un mélange alcool-éther. On obtient en général par cette méthode une cristallisation plus apparente que par la méthode de préparation dans l'ammoniac. Le carbamate de sodium donne des cristaux allongés en aiguilles prismatiques, le carbamate d'argent des feuillets brillants, etc.

d) **Carbamate de cuivre II** <sup>(43)</sup>. — Les sels usuels de cuivre solubles dans l'ammoniac liquide sont tous hydratés et difficiles à obtenir anhydres. Nous avons donc préparé du nitrate de cuivre anhydre par dépla-

---

(43) M. BERNARD, *C. R. Acad. Sci.*, 1958, 246, 120.

cement électro-chimique dans l'ammoniac liquide (44). Nous agitions à cet effet dans une bombe d'acier inoxydable pendant une dizaine d'heures de l'ammoniac liquide, du nitrate d'argent et un excès de cuivre réduit en poudre d'après l'équation :



Nous avons essayé sans succès de préparer un carbamate cuivreux. Les résultats ne sont pas probants tant à cause de la faible solubilité des sels de cuivre I utilisés au départ, cyanure et thiocyanate, que de l'oxydation très facile à l'air de la solution obtenue.

e) **Carbamate d'argent** (43). — Contrairement aux autres carbamates déjà mentionnés, le carbamate d'argent (tel que nous l'avons préparé) possède une stabilité médiocre à la lumière et à la chaleur. La lumière le décompose, en effet, lentement (une dizaine de jours) en donnant un produit jaune, puis marron foncé. Cette transformation est très rapide à chaud (même à l'obscurité). Chauffé sous vide, le carbamate d'argent brunit progressivement et explose violemment vers 95° C en laissant un résidu d'argent métallique. L'analyse du produit brun foncé obtenu par chauffage est en bon accord avec la formule  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OCN}$  (cyanate d'argenti-diamine).

On sait d'ailleurs qu'en principe les carbamates alcalins donnent à chaud des cyanates et les carbamates alcalino-terreux des cyanamides (11) :



Nous avons essayé des réactions de double décomposition en opposant le carbamate d'argent à des iodures d'alcoyles, espérant par exemple une synthèse des uréthannes :



Le carbamate d'argent et l'iodure, en solution dans la formiamide, sont chauffés vers 50° C, à l'obscurité, en agitant. Dans ces conditions, l'élimination de l'iodure d'argent se fait bien, mais n'est quantitative qu'avec un large excès d'iodure. En effet, la formation de  $\text{AgI}$  s'accompagne de la libération des 2  $\text{NH}_3$  du cation  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  et cet ammoniac réagit vraisemblablement sur l'iodure en donnant des amines par réaction d'Hoffmann. Il n'est pas exclu, en outre, que ces amines (ou l'ammoniac) réagissent sur l'uréthane en donnant une urée substituée.

(44) GUNTZ et MARTIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 7, 313.



Nous n'avons pas cherché, dans ces conditions, à isoler cette uréthane par fractionnement.

Pour réaliser cette synthèse des uréthannes nous avons alors cherché à préparer les carbamates de mercure et de plomb.

*f) Carbamate de mercure II.* — Le seul sel usuel de mercure II non hydraté et très soluble dans l'ammoniac liquide est l'iodure  $\text{HgI}_2$ . Cependant, l'essai classique mené avec cette solution conduit à un mélange par suite de l'ammoniolysé de l'iodure de mercure <sup>(35)</sup> :



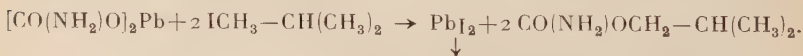
Nous avons essayé sans succès de supprimer cette ammoniolysé en opérant avec une solution contenant un fort excès d'ions  $\text{NH}_4^+$ . L'équilibre rétrograde bien vers la gauche, mais il subsiste encore une petite quantité de  $\text{Hg}_2\text{NI}$ , et dans ces conditions l'action de  $\text{CO}_2$  conduit à un mélange de couleur rouge orangé et d'apparence hétérogène.

Ce mélange se montre sensible à l'échauffement et explose avec violence vers  $130^\circ \text{C}$ . Nous n'avons pas essayé de le fractionner. D'ailleurs, le carbamate de mercure II, s'il existe, est très probablement uni à des molécules d'ammoniac (le caractère « azophile » du mercure est bien connu), ce qui entraîne pour les réactions avec les halogénures le même inconvénient que le carbamate d'argent.

*g) Carbamate de plomb.* — Nous n'avons pas eu de difficultés, par contre, pour préparer le carbamate de plomb à partir de l'iodure  $\text{PbI}_2$ . Mais le carbamate de plomb est peu — ou pas — soluble dans tous les solvants usuels, y compris la formiamide.

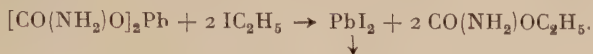
L'élimination d'un sel de plomb par réaction du carbamate sur un halogénure (ou sur un sulfate) d'alcoyle se présente donc *a priori* sous un jour plus défavorable que pour le carbamate d'argent soluble (et ionisé) dans la formiamide.

Nous avons cependant effectué des essais en chauffant des iodures d'alcoyle et le carbamate de plomb en suspension dans des solvants variés. Avec un solvant de moment électrique nul ou faible (cyclohexane ou toluène), l'élimination de l'iodure de plomb n'est quantitative qu'à chaud et avec les iodures de poids moléculaire élevé. Par exemple, l'iodure d'isobutyle réagit dans le toluène bouillant à reflux sur le carbamate de plomb avec élimination quantitative de l'iodure de plomb. La distillation fractionnée du filtrat permet alors d'isoler le carbamate d'isobutyle insoluble dans l'eau ( $F : 50^\circ \text{C}$ ) :



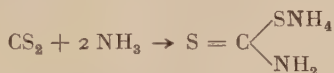
L'utilisation comme solvant du nitrobenzène de moment électrique élevé permet la réaction à chaud avec les premiers termes. L'iodure

d'éthyle en particulier, donne avec le carbamate de plomb l'uréthane ordinaire facilement caractérisable après extraction par l'eau :

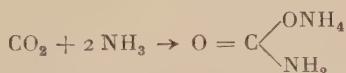


#### 4° Essai de synthèse des dithiocarbamates métalliques.

On sait que le sulfure de carbone réagit sur l'ammoniac en donnant du dithiocarbamate d'ammonium <sup>(45)</sup> :



suivant une réaction semblable à celle de l'anhydride carbonique sur l'ammoniac :



Cette similitude nous a engagé à tenter une synthèse des dithiocarbamates métalliques en utilisant la méthode qui nous a permis la synthèse des carbamates, mais en remplaçant  $\text{CO}_2$  par  $\text{CS}_2$ .

En fait, l'addition de  $\text{CS}_2$  à une solution de  $\text{NaNO}_3$  dans l'ammoniac n'amène la formation d'aucun précipité. Un essai identique, mené avec du nitrate d'argent, ne nous a pas donné non plus le résultat escompté. Nous avons seulement constaté, par suite de l'hydrolyse du thiocarbamate d'ammonium à l'air humide, la formation lente d'un précipité de sulfure d'argent noir.

## COMPORTEMENT DES CARBAMATES EN SOLUTION AQUEUSE

### I. — Position du problème.

Nous avons déjà signalé, à plusieurs reprises, la transformation assez rapide en solution aqueuse des carbamates en carbonates. L'hydratation du carbamate d'ammonium, en particulier, signalée après la découverte de ce corps pur <sup>(5)</sup>, a fait l'objet d'un assez grand nombre

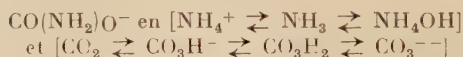
<sup>(45)</sup> V. GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, Masson, Paris, 1937, 40, 742.

de travaux tant sur la cinétique de la transformation que sur son mécanisme <sup>(37)</sup> et <sup>(46)</sup> à <sup>(54)</sup>. L'étude est rendue difficile par le grand nombre d'équilibres acide-base (au sens de Bronsted) dont la solution est le siège. L'équilibre carbamate-carbonate d'ammonium peut être considéré comme un cas particulier d'un problème plus général : les équilibres dans le système ternaire  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>(55)</sup> à <sup>(57)</sup>.

Il n'est pas étonnant, dans ces conditions, que de nombreuses obscurités subsistent encore, tant sur le mécanisme que sur l'ordre de grandeur des constantes de certaines de ces réactions. La constante d'acidité de l'acide carbamique, par exemple, varie de  $10^{-7}$  <sup>(53)</sup> à  $10^{-12}$  <sup>(37)</sup> suivant les auteurs. Enfin, aucun travail quantitatif ne semble avoir été fait sur le comportement des carbamates métalliques (autres que le carbamate d'ammonium) en solution aqueuse.

## II. — Méthode d'étude.

Quel qu'en soit le mécanisme réel, l'action de l'eau amène la transformation (en solution diluée) de l'anion :



du fait des équilibres réversibles classiques existant entre ces différentes espèces chimiques (aux températures inférieures à 50° C, il n'y a pas formation, en solution, d'urée ou de guanidine). Du point de vue de l'étude cinétique, le problème est donc de doser au temps  $t$  après la mise en solution du carbamate, soit  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}^-$  non transformé, soit l'ensemble  $[\text{NH}_3, \text{NH}_4^+, \text{NH}_4\text{OH}]$ , soit l'ensemble  $[\text{CO}_2, \text{CO}_3\text{H}^-, \text{CO}_3\text{H}_2, \text{CO}_3^{--}]$ .

<sup>(46)</sup> NOLF, *Z. physiol. Chem.*, 1897, **23**, 506.

<sup>(47)</sup> J. J. R. MACLEOD et H. D. HASKINS, *J. Biol. Chem.*, 1905-1906, **1**, 319.

<sup>(48)</sup> BUCH, *Z. physik. Chem.*, 1910, **70**, 74.

<sup>(49)</sup> G. H. BURROWS et G. N. LEWIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1912, **31**, 994.

<sup>(50)</sup> THIELS et STROECKER, *Ber.*, 1914, **47**, 945.

<sup>(51)</sup> WEGSCHEIDER, *Z. anorg. Chem.*, 1922, **121**, 110 ; *Monatsh. Chem.*, 1917, **37**, 425.

<sup>(52)</sup> C. FAURHOLT, *Z. anorg. Chem.*, 1922, **121**, 110 et **122**, 132 ; *J. Chim. Phys.*, 1925, **22**, 1, 44 ; *Studien over Kuldioxyd*, etc., 1926, Copenhague.

<sup>(53)</sup> B. R. W. PINSENT, I. PEARSON et F. J. W. ROUGHTON, *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 1954.

<sup>(54)</sup> C. D. WEIR, *J. Applied Chem.*, 1957, **7**, 505.

<sup>(55)</sup> TERRES et BEHRENS, *Z. physik. Chem.*, 1928, **139**, 709.

<sup>(56)</sup> JÄNECKE, *Z. Elektrochem.*, 1929, **35**, 332.

<sup>(57)</sup> A. HÄTTERER, *Thèse complémentaire*, Paris, 1958.

De plus, toute méthode de dosage chimique (par gravimétrie ou volumétrie) suppose l'arrêt de l'évolution du système au temps  $t$  du dosage, sinon l'élimination d'un des constituants amènerait immédiatement une évolution rapide faussant le dosage. Cette « trempe » du système peut s'obtenir par une élévation brutale du  $pH$  (addition de soude concentrée). Cette obligation limite encore les possibilités analytiques.

Après essai de diverses méthodes nous avons utilisé pour résoudre ce problème l'oxydation de l'ammoniac ( $NH_3$ ,  $NH_4^+$ ,  $NH_4OH$ ) par l'hypochlorite de sodium avec mesure du volume d'azote dégagé, l'azote du groupement  $NH_2$  du carbamate restant inaltéré. A cet effet nous dissolvons une masse donnée du carbamate dans  $250\text{ cm}^3$  d'eau à  $0^\circ\text{C}$ . Une prise d'essai de  $25\text{ cm}^3$  est placée au temps  $t$  après la mise en solution dans un petit récipient en polythène flottant sur une solution alcaline d'hypochlorite de sodium ( $50\text{ cm}^3$  de  $NaClO$  pur  $10^\circ$  chlorométriques et  $50\text{ cm}^3$  soude  $3\text{ N}$ ) contenue dans un erlenmeyer. Ce dernier est agité par une secoueuse et est relié à un nitromètre de Lunge permettant la mesure des volumes gazeux avec une précision de  $1/100$  environ.

La soude concentrée ajoutée à l'hypochlorite arrête la transformation du carbamate. Nous reviendrons, dans le dernier paragraphe, sur l'interprétation la plus plausible de ce fait. La soude empêche également la formation d'acide hypochloreux  $HClO$  par hydrolyse de l'hypochlorite. Les dosages d'ammoniac deviennent, en effet, inexacts lorsqu'on opère avec une solution de  $NaClO$  non additionnée de soude et *a fortiori* avec une solution diluée de  $HClO$ . Il y a, dans ce dernier cas, formation d'anhydride hypochloreux  $Cl_2O$ .

La méthode d'oxydation par  $NaClO$  échoue également en présence de certaines cations tels que  $Cu(NH_3)_4^{++}$  (carbamate de cuivre). Dans ce cas en effet l'hypochlorite perd quantitativement son oxygène par agitation prolongée à froid (on sait que les sels de cobalt catalysent également cette décomposition à  $70^\circ\text{C}$ ).

Ces difficultés et l'incertitude sur les réactions mises en jeu au cours de cette oxydation (et cela malgré un grand nombre de travaux) <sup>(58)</sup> à <sup>(60)</sup> nous ont alors amené à faire un étalonnage de cette méthode de dosage dans les conditions même de son emploi au moyen d'un microdosage iodométrique de l'azote ammoniacal <sup>(61)</sup>.

Voici, par exemple, les résultats obtenus en appliquant ces deux méthodes (méthode volumétrique avec l'hypochlorite et méthode gravimétrique par iodométrie) à trois prises d'essai de  $25\text{ cm}^3$  de carbamate

<sup>(58)</sup> BALARD, *J. Pharm. Chim.*, 1826, **1**, 12, 517; *Ann. Chim. Phys.*, 1826, **2**, 32, 337.

<sup>(59)</sup> CLUSIUS et RECHNITZ, *Helv. Chim. Acta*, 1952, **36**, 59.

<sup>(60)</sup> RILEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 3301.

<sup>(61)</sup> H. LESTRA et G. ROUX, *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 1453.

de sodium décimormal, la réaction sur l'eau étant arrêtée aux temps 3, 7 et 15 minutes après la mise en solution ( $t = 20^{\circ} \text{C}$ ).

Temps en minutes	3	7	15
Volumes d'azote (NaClO) . . . . .	8,6 cm <sup>3</sup>	13 cm <sup>3</sup>	16,7 cm <sup>3</sup>
Poids d'azote correspondants (NaClO) .	10,8 mg	16,3 mg	21 mg
Poids d'azote par iodométrie . . . . .	11,1 mg	16,8 mg	22 mg

La comparaison des résultats obtenus montre leur bonne concordance et justifie donc l'utilisation de la méthode volumétrique (oxydation de l'ammoniac par NaClO). Toutefois, les chiffres obtenus avec la méthode gravimétrique sont un peu plus élevés, peut-être par suite de la formation avec NaClO d'une petite quantité de protoxyde d'azote partiellement soluble dans l'eau <sup>(59)</sup> <sup>(60)</sup>.

Nous avons également tenté, sans succès, de trouver un oxydant sélectif analogue à NaClO permettant le dosage en solution aqueuse (à pH élevé) de l'ammoniac. Nous avons essayé, à cet effet, des solutions de ferricyanure de potassium, de chlorite de potassium, de persulfate de potassium (avec  $\text{Ag}^+$ ). Les résultats sont négatifs pour les deux premiers oxydants et sans rapport apparent avec les masses des corps mis en jeu dans le cas du persulfate.

### III. — Résultats expérimentaux.

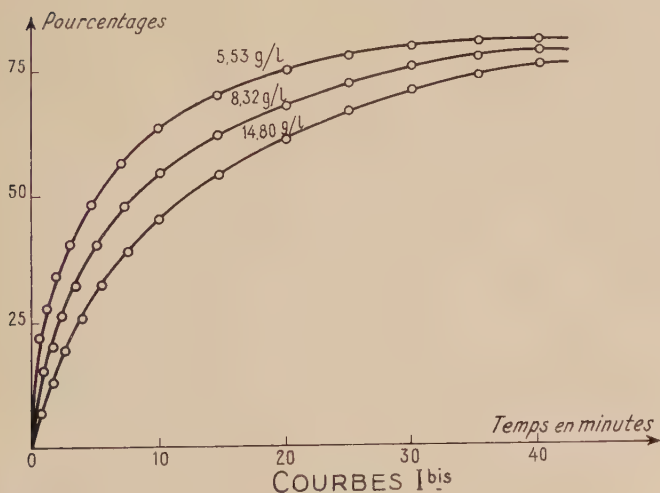
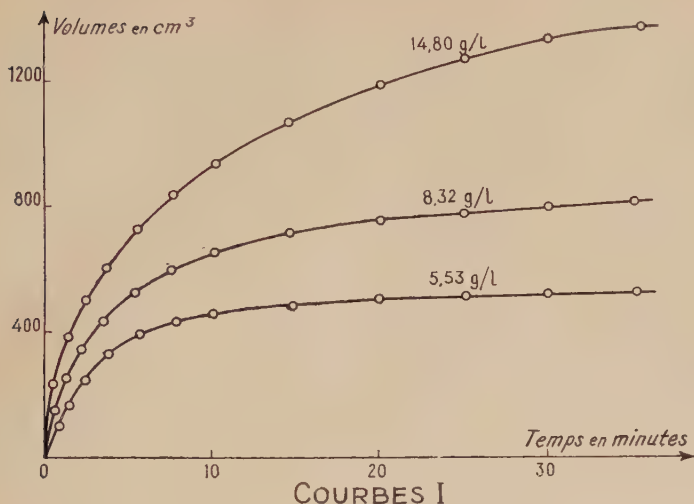
Tous nos essais ont été effectués en solutions relativement diluées ( $C < \frac{N}{5}$ ) et à basse température ( $0 < t < 40^{\circ} \text{C}$ ). Les effets thermiques des réactions et la volatilité de certains corps ( $\text{NH}_3$ ) sont, de ce fait, négligeables.

a) **Essais avec le carbamate de sodium.** — Nous citerons comme exemple trois essais effectués à  $20^{\circ} \text{C}$  avec des solutions N/15 (5,53 g/l), N/10 (8,32 g/l) et N/5,6 (14,8 g/l).

Les courbes I donnent les volumes d'azote dégagés par NaClO dans les conditions indiquées plus haut, en fonction du temps, pour un litre de solution (alors que les essais ont été effectués, en général, avec 25 cm<sup>3</sup> de solution). Les volumes gazeux sont donnés toutes corrections faites et sont ramenés, en particulier, aux conditions normales.

Les courbes I *bis* donnent les pourcentages de transformation en fonction du temps.





Ces courbes, d'allure exponentielle, sont très régulières. On peut remarquer l'augmentation du pourcentage de transformation avec la dilution, la limitation du processus d'hydrolyse (pourcentage limite légèrement variable mais inférieur à 90 p. 100 même après plusieurs jours).

Cette dernière constatation nous a engagé à tenter la réaction inverse, c'est-à-dire à faire réagir les produits de transformation les plus probables du carbamate, soit  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{NH}_3$ , l'un sur l'autre.

Nous obtenons le même état d'équilibre. La réaction semble donc réversible.

Encouragé par ce résultat, nous avons essayé de déplacer l'équilibre obtenu en ajoutant à  $\text{HCO}_3^-$  dissous un excès de  $\text{NH}_3$  (par rapport à la quantité stœchiométrique) ou un excès de  $\text{NH}_3$  à  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}^-$  ou des quantités variables de  $\text{NH}_3$  et  $\text{HCO}_3^-$  à du carbamate de sodium. Nous n'obtenons, dans aucun cas, un résultat indiscutable. La limite reste sensiblement la même, les écarts étant de l'ordre de grandeur des erreurs possibles.

Tous les essais mentionnés ci-dessus ont été effectués à des températures voisines de  $20^\circ\text{C}$  ( $19 < t < 22^\circ\text{C}$ ). Nous avons jugé bon de les compléter par des essais effectués à  $0^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$ .

A cette dernière température les mesures sont incertaines du fait de la volatilité de l'ammoniac.

Les courbes II représentent les isothermes  $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $40^\circ\text{C}$  pour une solution  $\frac{\text{N}}{5,6}$  (14,80 g/l).



COURBES II

**b) Essais avec le carbamate de potassium et le carbamate d'argent.** — Nous avons fait des essais avec ces deux carbamates en solution décimale, soit 9,9 g/l pour le carbamate de potassium  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OK}$  et 20,2 g/l pour le carbamate d'argent  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OAg}(\text{NH}_2)_2$ .

Nous donnons ci-dessous, en fonction du temps, les volumes d'azote obtenus par action de  $\text{NaClO}$  sur un litre de solution (à  $20^\circ\text{C}$ ).

Temps en minutes	2	5	15	30
Carbamate Ag. . . .	344	492	724	872
Carbamate K . . . .	320	484	708	840
Carbamate Na. . . .	292	472	704	852

Les résultats sont à peu près les mêmes (toutes choses égales) que pour le carbamate de sodium.

Dans les trois cas, le cation neutre (au sens de Bronsted) ne modifie pas la réaction de l'eau sur l'anion  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}^-$ . Nous obtenons là une nouvelle preuve de la fixation solide des  $2 \text{NH}_3$  sur le cation argent.

c) **Essais avec le carbamate de lithium.** — Le carbonate de lithium répond à la formule  $[\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OLi}]_2\text{NH}_3$ . La cryoscopie dans la formamide semble indiquer une dissociation du type :



Si le lithium est complexé comme l'argent, le comportement du carbamate de lithium en solution aqueuse doit être le même que celui du carbamate de sodium.

Nous obtenons les résultats suivants (pour 1 litre de solution) :

Temps en minutes	5	10	15	20
Carbamate lithium N/20 . . . . .	280 $\text{cm}^3$	420	500	520
Carbamate sodium N/10 . . . . .	472	628	704	772
Carbamate sodium N/10 + $\text{NH}_3$ N/20 .	280	440	560	640

Les volumes d'azote obtenus avec le carbamate de lithium se rapprochent plutôt des volumes obtenus avec un mélange de carbamate de sodium et d'ammoniac de même composition (du moins au départ) que des volumes obtenus avec du carbamate de sodium de même concentration.

L'ion  $[\text{Li}_2\text{NH}]^{++}$  n'est donc pas stable en solution aqueuse.

#### IV. — Interprétation théorique.

a) **Forme empirique de l'équation cinétique.** — Avant de procéder à des hypothèses précises sur le mécanisme de la transformation des carbamates dans l'eau, nous avons essayé de trouver la forme de

l'équation cinétique de cette transformation. A cet effet, nous avons tracé à très grande échelle les courbes I relatives au carbamate de

sodium et nous avons déterminé graphiquement avec le maximum de soins les pentes de ces courbes à divers temps.

Ces résultats sont traduits par les courbes III représentant les pentes  $\frac{dv}{dt}$  en fonction des volumes  $v$ . Ces courbes sont presque rectilignes en début de réaction, c'est-à-dire pour  $v$  faible. Le processus chimique est donc, dans ce domaine sensiblement du premier ordre.

Plus précisément, l'équation empirique de la partie rectiligne des courbes  $\frac{dv}{dt} = f(v)$  est de la forme :

$$I \quad \frac{dv}{dt} = 0,98\sqrt{m} - \frac{v}{71\sqrt{m}}$$

$m$  étant la masse de carbamate dissoute par litre d'eau,  $v$  le volume d'azote ( $\text{cm}^3$ ) et  $t$  le temps en secondes. Par exemple :

Pour  $m = 5,53 \text{ g/l} \left( \frac{N}{15} \right)$  à  $20^\circ \text{ C}$  :

Temps de réaction (en minutes)	1	2	3	4	[5]
Volume $v$ d'azote (en $\text{cm}^3$ ) . . .	160	220	270	310	[335]
$10^3 \frac{dv}{dt}$ trouvé (en $\text{cm}^3/\text{seconde}$ ) . .	1 360	980	705	500	[480]
$10^3 \frac{dv}{dt}$ calculé . . . . .	1 390	1 040	740	510	[360]

*Remarques.* — 1° Si l'on introduit dans les calculs la concentration initiale  $C$  du carbamate en moles par litre  $C = \frac{m}{83}$  et les volumes gazeux d'azote en moles  $V = \frac{v}{22\,400}$ , la formule empirique indiquée ci-dessus devient :

I bis

$$\frac{dV}{dt} = \frac{3,96}{10^4} \sqrt{C} - \frac{V}{643 \sqrt{C}}.$$

C'est la forme à laquelle doit se ramener l'équation cinétique générale pour  $V$  petit.

2° Le dilution relativement notable des solutions utilisées ( $C < \frac{N}{5}$ ) légitime en première approximation dans les calculs le remplacement des activités par les concentrations (la concentration de l'eau étant considérée comme constante).

b) **Essai de justification théorique.** — Après réflexion sur les résultats exposés ci-dessus, le mécanisme de réaction qui nous a paru expliquer le mieux le comportement du carbamate de sodium (et plus généralement des carbamates de base forte) dans l'eau est le suivant : la première étape est une hydrolyse (au sens propre) du carbamate, hydrolyse justifiée par la faiblesse de la fonction acide de l'acide carbamique et pratiquement instantanée :



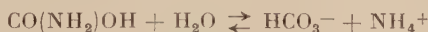
ou :



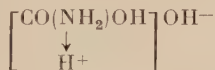
Puis l'acide carbamique instable se décompose suivant la réaction :



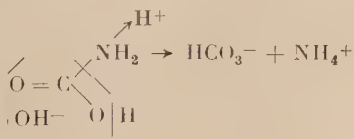
ou plus vraisemblablement :



avec peut-être formation transitoire d'un composé instable d'addition :



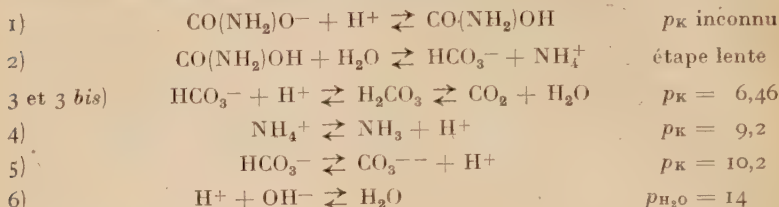
se décarboxylant en  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{HCO}_3^-$  :



Cette réaction constitue, selon nous, la phase lente de la transformation et impose sa cinétique à l'ensemble. Ensuite les ions  $\text{HCO}_3^-$



et  $\text{NH}_4^+$  évoluent de façon classique. En résumé, la solution nous semble être le siège des équilibres réversibles suivants :

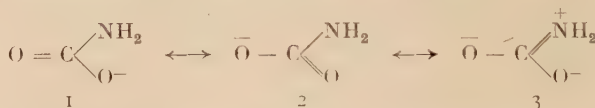


L'équation cinétique étant :

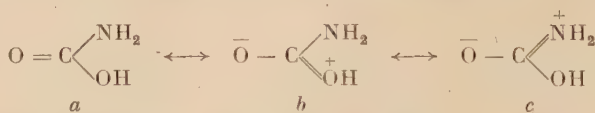
$$7) \quad \frac{d[(\text{NH}_3) + (\text{NH}_4^+)]}{dt} = k_1(\text{CONH}_2\text{OH}) - k_2(\text{HCO}_3^-)(\text{NH}_4^+).$$

Ce mécanisme explique bien la stabilisation des carbamates en solution alcaline et en particulier l'arrêt de la transformation carbamate  $\rightarrow$  carbonate par une élévation brutale de  $p\text{H}$ . L'addition de  $\text{OH}^-$  en grande quantité rend, en effet, négligeable par déplacement d'équilibre la concentration des molécules  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OH}$  <sup>(62)</sup>.

L'instabilité de ces molécules peut, dans une certaine mesure, se justifier théoriquement. L'ion  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{O}^-$  est un hydride de résonance :



alors que l'acide carbamique  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{OH}$  résonne entre les formules limites :



l'équivalence des schémas 1 et 2 pour l'ion doit augmenter son énergie de résonance et le stabiliser par rapport à l'acide. Ce dernier est un acide faible car seul le schéma *b* est favorable à l'expulsion du proton <sup>(63)</sup> <sup>(64)</sup>. Un autre argument en faveur des réactions signalées ci-dessus est la justification facile de l'augmentation du rendement de la réaction avec la dilution (courbes I bis).

<sup>(62)</sup> A. TIAN et J. MATTI, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 4, 43, 516.

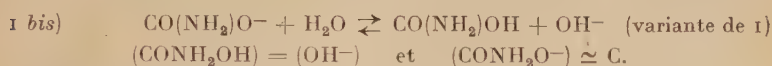
<sup>(63)</sup> L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, C. U. P., Ithaca, 1939, 111 et 216.

<sup>(64)</sup> B. et A. PULMANN, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1952, 242 et 317.

Mais, surtout, il est possible de retrouver par le calcul l'équation cinétique empirique du début de réaction. En effet, la vitesse initiale de la réaction lente est donnée par l'expression :

$$7 \text{ bis) } \quad \frac{dV}{dt} = k_1(\text{CONH}_2\text{OH}).$$

Or, au début de la réaction on a, par suite de l'hydrolyse du carbamate suivant l'équation :



C concentration initiale de carbamate.

La loi de Guldberg et Waage, appliquée à 1 bis, donne alors :

$$(\text{CONH}_2\text{OH})^2 = \frac{C}{10^{14} K} \quad (K \text{ constante d'acidité de l'acide carbamique})$$

d'où :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{k_1}{10^7 \sqrt{K}} \sqrt{C},$$

ce qui est bien la forme à laquelle se ramène l'équation 1 bis pour  $V=0$ . Il est d'ailleurs possible de mener plus loin les calculs au prix de quelques approximations, ce qui, compte tenu des hypothèses simplificatrices déjà admises, ne permet que la détermination d'un ordre de grandeur vraisemblable pour les principaux paramètres de la réaction principale. On calcule les concentrations  $(\text{CONH}_2\text{OH})$ ,  $(\text{NH}_3)$ ,  $(\text{NH}_4^+)$  et  $(\text{HCO}_3^-)$  en fonction de la concentration initiale  $(\text{CONH}_2\text{ONa})$  du carbamate et du volume d'azote dégagé par action de  $\text{NaClO}$ .

L'équation cinétique 7 est alors identifiée terme à terme (pour de petites valeurs de  $V$ ) avec l'équation empirique linéaire 1 bis signalée plus haut. Cette identification rend possible la détermination de la constante de vitesse  $k_1$  et de la constante d'acidité  $K$  de l'acide carbamique. La constante  $k_2$  est calculée ensuite en se plaçant à l'équilibre  $\left(\frac{dV}{dt} = 0\right)$ . Nous trouvons, tous calculs faits :

$$\left| \begin{array}{ll} K \simeq 2 \cdot 10^{-9} & \text{soit } p_K \simeq 8,7 \\ k_1 \simeq 0,18 & \text{et } k_2 \simeq 0,05 \end{array} \right|$$

Les résultats produits par les courbes II permettent le calcul de la constante  $k_1$  à 20° C et à 40° C.

Nous trouvons :

$$\left| \begin{array}{l} k_1 \simeq 0,01 \text{ à } 20^\circ \text{ C} \\ k_1 \simeq 2,34 \text{ à } 40^\circ \text{ C} \end{array} \right|$$

Ces valeurs numériques permettent d'établir la courbe IV exprimant  $\text{Lognép } k_1$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ .

Les trois points représentatifs sont alignés. Le coefficient de température  $k_1$  suit donc la loi d'Arrhénius :

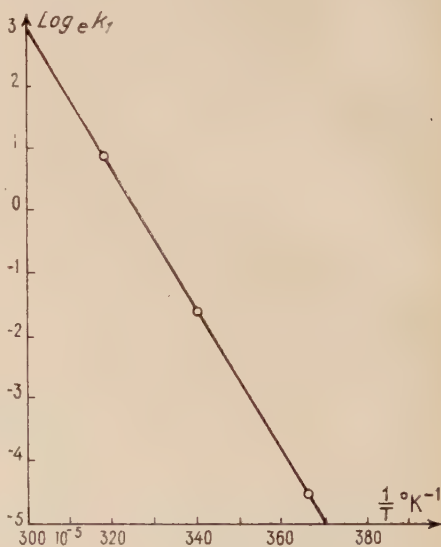
$$\text{Lognép } k_1 = \text{Lognép } A - \frac{Q}{RT},$$

ce qui donne une énergie d'activation :

$$Q \simeq 22\,800 \text{ cal}$$

et un facteur de fréquence :

$$A \simeq 10^{16} \text{ s}^{-1}$$



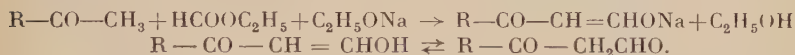
COURBE IV

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES HYDROXYMÉTHYLÈNE-CÉTONES (\*)

Par LOUIS-MAURICE ROCH

## INTRODUCTION

Les esters formiques se condensent en présence d'agents alcalins : sodium, potassium, alcoolate ou amidure, etc., pour donner les dérivés sodés et potassés des  $\beta$ -cétoaldéhydes ; les acides dilués conduisent aux formes énoliques appelées hydroxyméthylène-cétones :



Ces condensations ne sont qu'un cas particulier de la réaction de Claisen qui a permis la synthèse de nombreux composés  $\beta$ -dicarbonylés ; un exposé des nombreux travaux publiés sur ces condensations sortirait du cadre de ce travail, mais la réactivité exceptionnelle des esters formiques et la limitation des réactions accessoires donnent aux composés hydroxyméthyléniques une place privilégiée dans l'étude de cette réaction.

Les esters formiques se condensent sur les cétones possédant au moins deux H sur un des carbones en  $\alpha$  du carbonyle (groupement  $\text{CH}_2$  ou  $\text{CH}_3$ ).

De nombreux dérivés (acylés, arylaminés, aminés...) peuvent être obtenus à partir de ces  $\beta$ -cétoaldéhydes. Les hydrazines, alcoylhydrazines et semicarbazides donnent des dérivés azotés qui présentent la grande aptitude à la cyclisation des fonctions  $\beta$  et conduisent à des composés de la série des pyrazols <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>.

L'étude des structures des cétones formylées et de leurs dérivés a

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 28 mai 1954 devant la Commission d'examen.

(<sup>1</sup>) K. AUWERS et B. OTTENS, *Ber.*, 1925, **58**, 2072.

(<sup>2</sup>) E. BÉNARY et H. PSILLE, *Ber.*, 1924, **57**, 828.

permis soit de préciser la formule de la cétone de départ (cétones terpéniques) soit de déterminer la position du groupe formylé.

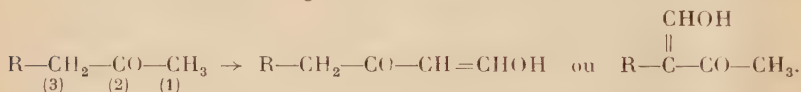
L'isomérisie cétoénolique de ces composés a été étudiée chimiquement et par des mesures physiques <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup>; toutefois on sait que les formes tautomères énoliques ne se présentent qu'exceptionnellement comme des corps chimiques distincts et isolables (Moureu <sup>(5)</sup>).

Les propriétés de ces composés et de leurs dérivés ont amené Claisen <sup>(6)</sup> et de nombreux chercheurs (Bénary <sup>(7)</sup>, Meyer <sup>(8)</sup>, Romet <sup>(9)</sup>, ...) à donner une plus grande valeur à la forme énolisée. Sans nous attacher à la tautomérisie, nous appelons ces composés « hydroxyméthylène cétones ».

La pinacolone, l'acétophénone, la propiophénone, etc. (pour lesquelles la condensation ne peut se faire que sur un seul carbone), l'acétone, la diéthylcétone, la cyclohexanone (pour des raisons de symétrie) ne peuvent donner qu'un seul dérivé  $\alpha$ -hydroxyméthylénique. Mais dans le cas général des méthylcétones qui possèdent à la fois un  $\text{CH}_2$  et un  $\text{CH}_3$  en  $\alpha$  du carbonyle, on peut s'attendre à deux isomères de position :

le 1-hydroxyméthylénique si la condensation se fait sur le méthyle, c'est-à-dire sur le carbone 1 ;

le 3-hydroxyméthylénique si la condensation se fait sur le méthylène, c'est-à-dire sur le carbone 3.



D'après les données de la littérature, il est difficile de savoir si l'on peut obtenir les deux isomères prévus, dans tous les cas. Il semble admis que la condensation se fait sur le  $\text{CH}_3$  terminal des méthylcétones aliphatiques <sup>(6)</sup> <sup>(7)</sup> <sup>(8)</sup> <sup>(9)</sup>. Seule la butanone fait exception et a été, de ce fait, l'origine d'intéressantes discussions. La structure 1-hydroxyméthylénique a d'abord été attribuée par Claisen et Meyerowitz <sup>(10)</sup> au dérivé cristallisé qu'ils ont obtenu à partir de la butanone, par analogie avec la condensation de l'ester acétylacétique ; par la suite, ils ont dû reconnaître que ce composé avait la structure 3-hydroxyméthylénique, Balbiano et Sévérini <sup>(11)</sup> ayant identifié le pyrazol

<sup>(3)</sup> K. AUWERS, *Lieb. Ann. Chem.*, 1917, **415**, 169, 232.

<sup>(4)</sup> K. AUWERS et JACOBSEU, *Lieb. Ann. Chem.*, 1922, **426**, 186, 222.

<sup>(5)</sup> H. MOUREU, *Ann. Chim.*, 1930 [10], **14**, 342.

<sup>(6)</sup> L. CLAISEN, *Lieb. Ann. Chem.*, 1894, **281**, 307.

<sup>(7)</sup> E. BÉNARY, H. MEYER et K. CHARISIUS, *Ber.*, 1926, **59**, 108, 600.

<sup>(8)</sup> H. MEYER, *Helv. Chim. Acta*, 1935, **18**, 101, 279, 292, 305, 463, 467.

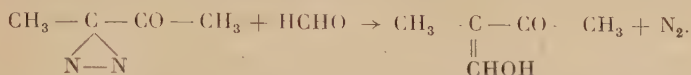
<sup>(9)</sup> ROMET, *Thèse*, Paris.

<sup>(10)</sup> L. CLAISEN et L. MEYEROWITZ, *Ber.*, 1889, **22**, 3278.

<sup>(11)</sup> L. BALBIANO et SÉVÉRINI, *Gazz.*, 1893, **23**, 309, 354 ; *Ber.*, 1890, **23**, 1448.

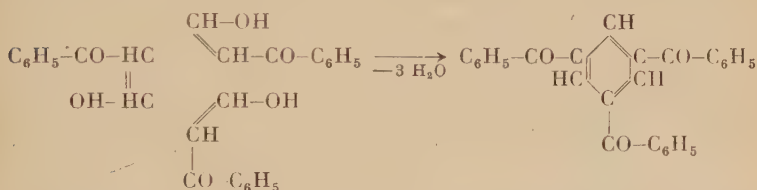


obtenu à partir de ce dérivé. En outre Diels et Ilberg <sup>(12)</sup> en effectuèrent la synthèse à partir de l'azibutanone :



Bénary puis Romet ont pensé que, à côté de ce composé cristallisé et stable, il existe dans le sel de sodium brut de la condensation un isomère instable, non isolé, mais dont la présence paraît certaine.

La stabilité des hydroxyméthylène-cétones est liée à leur structure. Les cétones méthylées (acétone, acétophénone) conduisent à des dérivés instables, connus uniquement sous forme de sels métalliques ; les dérivés libres se résinifient rapidement, surtout en présence d'acides forts avec formation de triacétylbenzène dans le cas de l'hydroxyméthylène-acétone et de tribenzoylbenzène dans le cas de l'hydroxyméthylène-acétophénone.



L'élimination d'eau dans cette trimérisation nécessite la présence d'un hydrogène au point d'attache du groupement hydroxyméthylénique, ce qui n'a lieu que si la condensation a été effectuée sur un méthyle. Les cétones non méthylées (propiophénone, butyrophénone, diéthylcétone, cyclanones) conduisent au contraire à des dérivés relativement stables, distillables et souvent cristallisés.

En résumé, les dérivés hydroxyméthyléniques résultant de la condensation de l'ester formique sur un méthyle sont en général instables ; exception faite pour les dérivés des cétones ramifiées (diéthylacétone, pinacolone (Couturier et Vignon <sup>(13)</sup>)).

La différence de stabilité entre les deux isomères de position qui dérivent des méthylcétones aliphatiques explique certaines anomalies de la littérature :

— la butanone fournit un mélange de deux isomères dont un seul a été vraiment étudié parce qu'il est stable et cristallisé ; il semble que ce soit le produit principal de la condensation ;

— dans le cas de la phénylacétone, l'isomère accessoire est seul isolé, l'isomère principal étant résinifié au cours du traitement ;

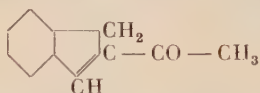
<sup>(12)</sup> O. DIELS et K. ILBERG, *Ber.*, 1916, **49**, 160.

<sup>(13)</sup> F. COUTURIER et G. VIGNON, *C. R.*, 1905, **140**, 1695 ; 1910, **150**, 705.

— pour la méthylhepténone, Léser <sup>(14)</sup> décrit un dérivé formylé cristallisé et stable, alors que Meyer <sup>(15)</sup> semble avoir préparé l'isomère instable.

En dehors des travaux déjà cités sur la butanone, l'existence de l'isomère 3-hydroxyméthylénique ne semble signalée pour aucune cétone aliphatique homologue ; la condensation devrait se faire uniquement sur le méthyle.

Dans le cas des méthylcétones phénylées  $C_6H_5(CH_2)_n - CO - CH_3$ , on peut s'attendre à une orientation de la réaction due au phényle <sup>(16)</sup>. Rupe et Muller <sup>(17)</sup> ont attribué au produit principal de la condensation du formiate d'éthyle et de la benzylacétone, la structure 3-hydroxyméthylénique appuyant leur argumentation sur la faible stabilité du composé due, d'après ces auteurs, à « une cyclisation en un soi-disant acétyl-indène ».



Ils ont isolé, dans certaines condensations seulement, en très faible quantité, à côté du produit principal, un corps stable et cristallisé auquel ils ont attribué la structure 1-hydroxyméthylénique.

Nous montrerons que les conclusions de ces auteurs ne peuvent être retenues, malgré la rigueur apparente de leur argumentation. On voit que malgré les nombreux travaux déjà publiés sur les condensations hydroxyméthyléniques, les structures de certains isomères sont mal connues.

Dans le cas des cétones méthylées, il est intéressant de savoir :

1° sur quel atome de carbone se fait de préférence la condensation ;  
2° si cette condensation est influencée par la structure du reste de la molécule (ramification, noyau benzénique, etc.),

3° s'il est possible d'obtenir et d'isoler les deux isomères attendus, soit séparément, soit simultanément.

Les condensations sur l'éthyl méthyl cétone et sur les cétones aliphatiques nous paraissant suffisamment étudiées nous avons commencé notre travail sur les cétones phénylées <sup>(18)</sup>. Les résultats obtenus nous ont amené à étendre nos recherches à quelques cétones aliphatiques.

Nous avons prouvé la structure des dérivés obtenus par plusieurs méthodes, en particulier par la réduction catalytique des dérivés acylés (acétylés et benzoylés) ; l'acétoxyméthylène-acétophénone

<sup>(14)</sup> G. LÉSER, *Bull. Soc. Chim.*, 1889 [3], **21**, 969 ; *C. R.*, 1899, **128**, 108, 371.

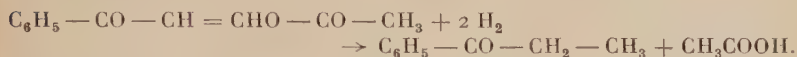
<sup>(15)</sup> K. MEYER, *Ber.*, 1912, **45**, 2854, 2863.

<sup>(16)</sup> K. AUWERS et H. LUDWIG, *Lieb. Ann. Chem.*, 1936, **526**, 130.

<sup>(17)</sup> H. RUPE et MULLER, *Helv. Chim. Acta*, 1921, **4**, 841.

<sup>(18)</sup> M. ROCH, *C. R.*, 1943, **220**, 322 ; M. MONTAGNE et M. ROCH, *C. R.*, 1944, **218**, 679.

fixe 4 atomes d'hydrogène en présence de noir ou d'oxyde de platine ou de nickel Raney, en donnant la propiophénone et l'acide acétique :



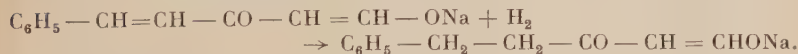
La généralité de cette réaction fait penser qu'elle peut permettre d'expliquer la réduction catalytique des énoles eux-mêmes.

Nous avons préparé et étudié les dérivés hydroxyméthyléniques isomères des cétones suivantes :

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	Phénylacétone
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	Benzylacétone
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{CH}_3$	Phényl-6 hexanone-2
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{CH}_3$	Méthylnonylcétone
$\text{CH}_3-\text{CH}-(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	Isopropylacétone
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	Benzylidène acétone
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	Cinnamylidène acétone
$(\text{CH}_3)_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	Oxyde de mésityle

Nous avons obtenu les dérivés 1-hydroxyméthyléniques de toutes ces cétones. Les dérivés des cétones  $\alpha$ -éthyléniques qui se polymérisent en milieu alcalin, sont difficiles à obtenir ; nous les avons préparés dans le but d'identifier les dérivés des cétones saturées correspondantes, après hydrogénation partielle :

dérivé sodé de l'hydroxyméthylène-benzylidène acétone  
 $\rightarrow$  dérivé sodé 1-hydroxyméthylénique de la benzylacétone

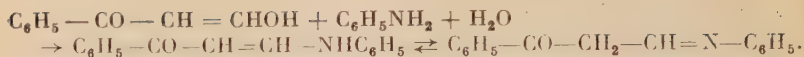


La préparation des isomères ramifiés 3-hydroxyméthyléniques que nous avons réalisée, avec de bons rendements, par modification des conditions opératoires, nous permet d'affirmer que, en dehors de quelques exceptions, les deux isomères peuvent être obtenus et qu'ils sont faciles à différencier.

Les réactifs habituels du carbonyle peuvent réagir, soit sur le carbonyle cétonique, soit sur la double liaison hydroxyméthylénique, soit sur la fonction aldéhyde, ce qui peut conduire à des mélanges d'isomères (Auwers <sup>(19)</sup>).

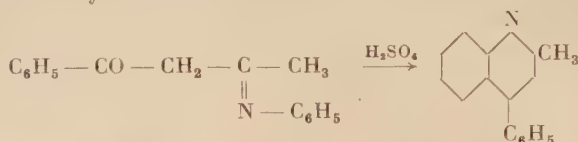
Les amines primaires et secondaires aromatiques se condensent sur le groupe hydroxyméthylénique ; l'aniline donne avec le dérivé de l'acétophénone, l'anilinométhylène acétophénone, qui peut s'écrire sous la forme tautomère anile :

<sup>(19)</sup> K. AUWERS et H. HOLLMANN, *Ber.*, 1926, 59, 1282.

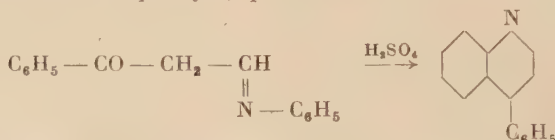


Ces composés ont des formules voisines de celles des dérivés phényl-iminés des dicétones qui se cyclisent facilement en quinoléines.

Combes <sup>(20)</sup> a cyclisé le dérivé aniliné de l'acétylacétone ; Beyer <sup>(21)</sup>, celui de la benzoylacétone :



Par analogie, la cyclisation de l'anilinométhylène-acétophénone devrait conduire à la phényl-4 quinoléine :



ce qui pourrait donner une preuve de la structure du dérivé hydroxyméthylénique de départ.

Claisen, Beyer et Fischer <sup>(22)</sup> <sup>(23)</sup> ont tenté sans succès cette cyclisation. Romet a cyclisé en présence de chlorure de zinc, quelques arylaminométhylène cétones aliphatiques, mais il a obtenu un isomère de la quinoléine attendue.

De même que Claisen et Fischer nous n'avons pu cycliser l'anilinométhylène-acétophénone par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré, mais en modifiant la technique utilisée par Romet, nous avons obtenu la phényl-2 quinoléine <sup>(24)</sup>. Les conditions dans lesquelles cette cyclisation est possible sont trop brutales pour que la structure soit conservée. Le mécanisme de cette cyclisation doit être voisin de celui des réactions de Doebner et Miller <sup>(25)</sup> conduisant aux  $\alpha$ -alcoylquinoléines et de Blaise et Maire <sup>(26)</sup> pour les  $\gamma$ -alcoylquinoléines.

Nous avons limité nos recherches sur ces cyclisations aux dérivés de l'acétophénone, propiophénone et butyrophénone ; les quinoléines obtenues ont été identifiées par synthèse ; elles correspondent à la même cyclisation anormale que nous avons essayé d'expliquer.

<sup>(20)</sup> A. COMBES, *Bull. Soc. Chim.*, 1888, **49**, 89.

<sup>(21)</sup> C. BEYER, *Ber.*, 1887, **20**, 1767.

<sup>(22)</sup> L. CLAISEN et C. BEYER, *Ber.*, 1887, **20**, 2178.

<sup>(23)</sup> L. CLAISEN et L. FISCHER, *Ber.*, 1887, **20**, 2191 ; *Ber.*, 1888, **21**, 1135.

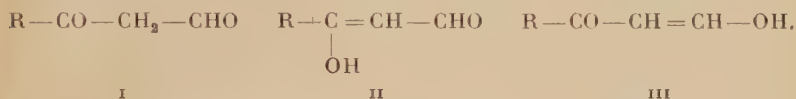
<sup>(24)</sup> M. MONTAGNE et M. ROCH, *C. R.*, 1941, **213**, 620.

<sup>(25)</sup> O. DOEBNER et W. MILLER, *Ber.*, 1883, **16**, 1664, 2470 ; *Ber.*, 1884, **17**, 1714.

<sup>(26)</sup> E. BLAISE et M. MAIRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1908 [4], **3**, 662.

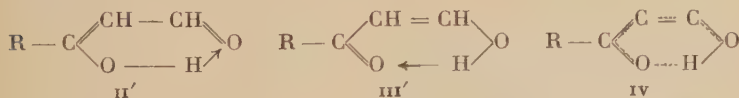
De même que Claisen, nous appelons dans ce travail, les dérivés  $\alpha$ -formylés ou  $\beta$ -cétoaldéhydes des hydroxyméthylène-cétones, ne considérant que la forme hydroxyméthylénique, sans pour cela négliger l'existence de la forme cétonique qui peut être nécessaire à l'explication du mécanisme de certaines réactions.

On peut se demander, dans quelle mesure la discussion entre les formules I, II et III a encore un sens à l'heure actuelle :



Entre les formules I et II (ou III) il existe une desmotropie représentée par les équilibres  $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$  et  $\text{I} \rightleftharpoons \text{III}$ .

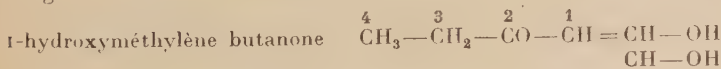
Les formes énoliques II et III suggèrent une chélation, ce qui nous permet d'écrire II et III sous la forme II' et III'; ces deux formules peuvent être considérées comme équivalentes, car il existe entre elles une résonance désignée sous le nom de « mésomérie prototropique » dans laquelle on peut figurer les distributions électroniques par le schéma IV :



La stabilité des énols des dérivés dicarbonylés serait due à la résonance du noyau benzénoïde ainsi constitué ; le seul équilibre à envisager serait alors  $\text{I} \rightleftharpoons \text{IV}$ .

Les schémas II', III' et IV permettent difficilement une nomenclature et une écriture simple ; en disant hydroxyméthylène-cétones, nous entendons simplement que l'équilibre  $\text{I} \rightleftharpoons \text{IV}$  est très favorable à IV et que III' a dans la mésomérie prototropique un poids supérieur à II'.

NUMÉROTATION. — Nous avons adopté une numérotation uniforme, pour les cétones purement aliphatiques et pour les cétones phénylées, que nous considérons comme dérivant des cétones grasses correspondantes. Nous appelons carbone-1, le méthyle terminal contigu au carbonyle cétonique ; cette convention nous conduit ainsi à une nomenclature homogène :



Pour les quinoléines, nous avons utilisé la numérotation habituelle.



Nous diviserons l'exposé de notre travail en trois parties :

I. — Préparation de deux séries de dérivés hydroxyméthyléniques à partir de quelques cétones méthylées :  $R-CH_2-CO-CH_3$ . Détermination des structures des différents isomères.

II. — Réduction catalytique des acylates énoïques.

III. — Cyclisation de quelques arylaminométhylène cétones aromatiques.

## PREMIÈRE PARTIE

### PRÉPARATION DE DEUX SÉRIES DE DÉRIVÉS HYDROXYMÉTHYLÉNIQUES A PARTIR DES CÉTONES MÉTHYLÉES

#### CHAPITRE PREMIER

#### Partie théorique.

Les dérivés formylés des cétones possédant au moins un  $CH_2$  en  $\alpha$  du carbonyle, qui peuvent être obtenus par des moyens simples, avec de bons rendements, se divisent en deux catégories :

a) ceux qui dérivent des cétones méthylées (acétone, acétophénone),  
b) ceux qui dérivent des cétones non méthylées (diéthylcétone, propiophénone et butyrophénone...).

Pour établir de façon précise la distinction entre ces catégories nous avons préparé les dérivés de l'acétophénone, de la propiophénone et de la butyrophénone.

L'hydroxyméthylène-acétophénone a été préparée pour la première fois par Claisen et Fischer <sup>(27)</sup> en présence d'éthylate de sodium ; on l'obtient avec de bons rendements par des méthodes diverses <sup>(27)</sup> <sup>(28)</sup>.

---

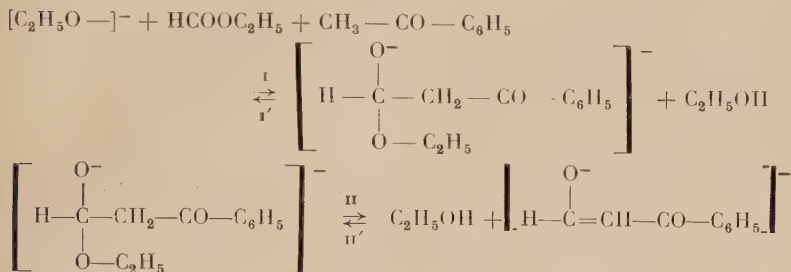
<sup>(27)</sup> C. BULOW et W. SICHERER, *Ber.*, 1901, **34**, 3891.

<sup>(28)</sup> A. STAHLER, *Ber.*, 1914, **47**, 580.

<sup>(29)</sup> L. CLAISEN et O. LOWMANN, *Ber.*, 1887, **20**, 651 ; 1888, **21**, 1149.

On doit considérer que l'agent de condensation n'est pas l'éthylate de sodium <sup>(29)</sup> ni le sodium métallique <sup>(30)</sup> <sup>(31)</sup> mais le cation éthylate  $[C_2H_5O^-]$  <sup>(32)</sup> <sup>(33)</sup>.

Pour ne pas préjuger du mécanisme, nous représenterons la condensation par le schéma global suivant :



La réversibilité du processus réactionnel : II', I' a été mise en évidence dans le cas des esters  $\beta$ -cétoniques par Dieckmann <sup>(34)</sup> qui a montré que l'alkoolyse était d'autant plus facile et plus complète que l'ester était plus substitué en  $\alpha$ .

Pour limiter cette alkoolyse dans la préparation des hydroxyméthylène-cétones, on a remplacé l'éthylate de sodium alkoolique par l'éthylate sec, le sodium pulvérisé ou l'amidure de sodium <sup>(35)</sup>. Les rendements sont améliorés dans le cas des cétones méthylées (95 p. 100 pour l'acétophénone).

La formylation de la diéthyl cétone en présence de sodium pulvérisé présente des difficultés (Romet <sup>(9)</sup>) ; nous avons constaté que la formylation de la propiophénone et de la butyrophénone ne s'effectue pas mieux par le sodium pulvérisé que par l'éthylate sec <sup>(10)</sup>. Ces difficultés en contradiction avec le processus d'alkoolyse de Dieckmann <sup>(34)</sup> semblent liées à une action mécanique, donc à des problèmes différents. Nous avons obtenu des rendements supérieurs à 80 p. 100 par condensation au sein du méthanol ou de l'éthanol absolu et cela malgré l'alkoolyse.

D'autre part, à quelques rares exceptions près, les dérivés formylés des cétones méthylées, d'obtention facile, sont instables à l'état libre ;

<sup>(29)</sup> J. U. NEF, *Ann.*, 1897, **298**, 202.

<sup>(31)</sup> A. MICHAEL, *Ber.*, 1900, **33**, 3731 ; 1905, **38**, 1922.

<sup>(32)</sup> A. LAPWORTH, *J. Chem. Soc.*, 1901, **79**, 1265.

<sup>(33)</sup> F. ARNDT et EISTERT, *Ber.*, 1936, **69**, 2381.

<sup>(34)</sup> W. DIECKMANN, *Ber.*, 1900, **33**, 2670.

<sup>(35)</sup> L. CLAISEN, *Ber.*, 1905, **38**, 693, 709.

ils ne peuvent être isolés et conservés que sous forme de dérivés métalliques.

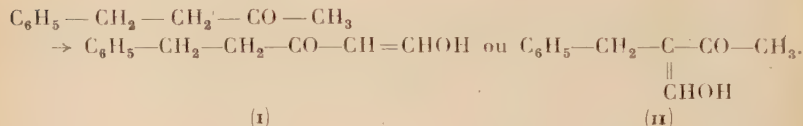
Les dérivés des cétones non méthylées, d'obtention plus pénible, sont stables, distillables et en général cristallisés. Nous verrons que ces observations permettent de différencier les dérivés formylés sur le  $\text{CH}_3$  des dérivés formylés sur le  $\text{CH}_2$ .

D'après les données de la littérature, les cétones méthylées semblent conduire de préférence aux dérivés 1-hydroxyméthyléniques sauf dans le cas de la butanone et des cétones phénylées du type :



Le cas de la butanone ayant été à peu près éclairci <sup>(11)</sup> <sup>(12)</sup>, nous allons examiner celui des cétones phénylées. Auwers et Ludewig ont préparé avec de mauvais rendements, à partir de la phénylacétone (phényl-3 propanone-2), le dérivé 3-hydroxyméthylénique cristallisé : ils ont détruit au cours de la distillation, l'isomère 1, produit principal de leur condensation.

Rupe et Muller <sup>(17)</sup> ont examiné la possibilité de la double condensation de la phényl-4 butanone-2 qui peut conduire à (I) ou à (II) :



Ils ont formylé cette cétone en présence de sodium pulvérisé, d'amidure de sodium et d'éthylate sec. Avec le sodium pulvérisé ou l'amidure, ils ont obtenu un seul dérivé auquel ils ont attribué la structure 3-hydroxyméthylénique ; ce dérivé, instable à l'état libre, se déshydrate en un produit qu'ils ont appelé  $\beta$ -acétylindène, qui donnerait par oxydation nitrique de l'acide *o*-phthalique ; il donne un sel de cuivre bleu acier, peu soluble dans le benzène froid. Enfin la réduction catalytique du dérivé benzoylé donnerait la méthyl-3 phényl-4 butanone-2.

Dans certaines condensations avec l'éthylate sec, ils ont obtenu, à côté du produit principal, un isomère cristallisé et stable dont le sel de cuivre vert est très soluble, auquel ils ont attribué la structure 1-hydroxyméthylénique. Nous avons montré que toutes les conclusions de ces auteurs sont fausses. Nous avons préparé dans de bonnes conditions les deux séries de dérivés formylés (isomères 1 et 3) d'un certain nombre de cétones méthylées (voir tableau).

Nos résultats confirment l'opinion généralement admise que la condensation hydroxyméthylénique se fait de préférence sur le  $\text{CH}_3$

Formylation de diverses cétones. Rendements en p. 100 en isomères 1 et 3

Cétone	Solvant : éther ou benzène Agent : sodium pulvérisé		Solvant : alcool Agent : éthylate de Na	
	Dérivé sodé brut	Dérivé cuprique (isomère 1)	Dérivé. libre (isomère 3)	Dérivé cuprique (isomère 1)
A. Phényl-3 propanone-2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	73	80 note 1	85	—
B. Phényl-4 butanone-2 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	86	80 note 1	80	—
C. Phényl-6 hexanone-2 $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{CH}_3$	80	75 notes 1 et 2	57	20 environ
D. Méthyl-4 pentanone-2 $(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	90	90 note 1	0	—
E. Undécanone-2 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}-\text{CH}_3$	85	75 notes 1 et 2	53	30 environ

Note 1. — Le rendement en dérivé cuprique est calculé par rapport au dérivé sodé brut.

Note 2. — Le rendement inférieur dans les cas des cétones C et E indique la présence d'une quantité appréciable d'isomère 3.

des méthyl cétones aliphatiques : toutefois il convient de préciser le mode de condensation utilisé.

Par action du sodium pulvérisé, à basse température, dans l'éther ou le benzène, on obtient de préférence l'isomère 1-hydroxyméthylénique de toutes les cétones étudiées (on n'obtient l'isomère 3 en quantité appréciable que dans le cas de la butanone). L'action des esters formiques sur les cétones sodées par l'amidure donne les mêmes résultats.

L'éthylate sec commercial semble donner des résultats irréguliers, certains échantillons fournissent l'isomère 3 en faible quantité ; en effectuant la condensation dans l'alcool absolu nous avons obtenu à peu près uniquement le dérivé 3. Les dérivés obtenus peuvent être purifiés sous forme de dérivés cupriques (« sels de cuivre »). Le dérivé cuprique de l'isomère 1 est moins soluble dans les solvants organiques que celui de l'isomère 3 qui est en général difficile à purifier. Les isomères 3 sont en général cristallisés, ceux correspondant aux cétones A et B ont été extraits du mélange réactionnel à l'état cristallin ; assez stables à l'état pur, stables dans le temps, même à l'air libre, ils sont distillables sous pression réduite, sans décomposition.

**Mécanisme et orientation de la condensation hydroxyméthylénique.** — Les réactions de Claisen étudiées ici présentent un phénomène d'orientation qui semble en contradiction avec l'alcoolyse étudiée par Dieckmann <sup>(34)</sup>. Nous reviendrons donc tout d'abord sur le mécanisme de la condensation.

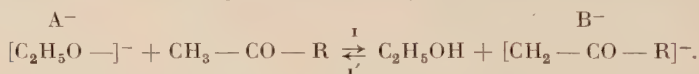
Dans la formylation des hydroxyméthylène-cétones, la cétone et l'ester jouent un rôle différent et bien défini.

1° La cétone intervient par l'un des carbones en  $\alpha$  du carbonyle qui doit être lié à au moins 2 atomes d'hydrogène.

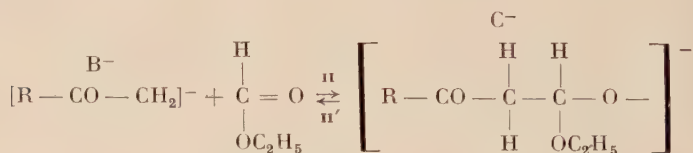
2° L'ester intervient par les propriétés d'addition du carbonyle carboxylique.

La représentation ionique suivante en 3 étapes est inspirée des travaux de Arndt et Eisert <sup>(35)</sup>.

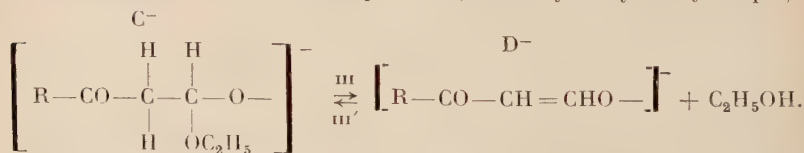
PREMIÈRE ÉTAPE : l'anion alkoxyde  $A^-$  arrache un proton à un des carbones en  $\alpha$  du carbonyle de la cétone pour former l'anion  $B^-$  :



DEUXIÈME ÉTAPE : l'anion  $B^-$  ainsi formé s'additionne sur le carbone carboxylique de l'ester formique pour donner un anion intermédiaire semi-acétal  $C^-$  :



TROISIÈME ÉTAPE : à l'intérieur de cet anion  $C^-$  un anion éthoxyde se détache et libère un second proton en formant une molécule d'alcool non chargée et un anion énolique  $D^-$  (anion hydroxyméthylénique).



Cette étape peut se diviser en deux phases car dès que l'anion éthoxyle se détache, l'anion perd sa charge en donnant un composé dicarboxylé libre ; dans le cas présent, ce composé perd immédiatement un proton pour donner l'anion  $D^-$  (\*).

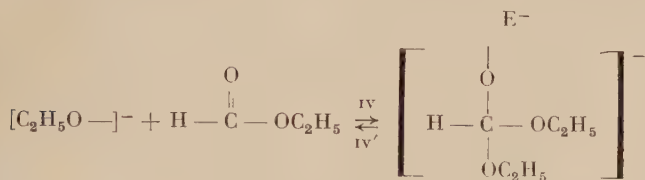
(\*) Dans certaines condensations de Claisen l'absence d'un hydrogène protonique sur le carbone méthylénique de l'anion intermédiaire  $C^-$  ne permet pas la formation de l'anion  $D^-$  ; dans ce cas il se forme un produit dicarboxylé non chargé (Hauser et Renfrow <sup>(36)</sup>).

<sup>(36)</sup> C. R. HAUSER et W. B. RENFROW, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1823 ; 1938, **60**, 463, 1957.



La stabilité relative des anions  $A^-$ ,  $B^-$ ,  $C^-$ ,  $D^-$ , leur force ionique relative et leur solubilité conditionnent l'importance des divers équilibres et l'évolution de la réaction.

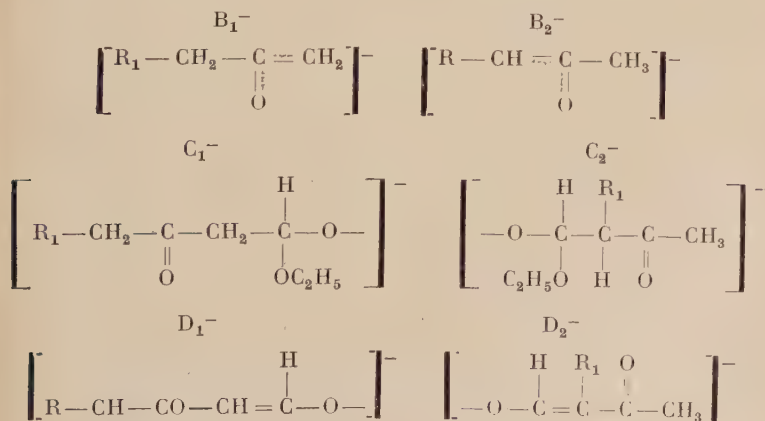
D'après le mécanisme primitivement proposé par Claisen<sup>(29)</sup>, l'éthylate de sodium et l'ester formique donneraient un produit d'addition ortho-formique. L'existence de ce composé nous a été confirmée par la formation d'un précipité par action d'un ester formique sur une solution concentrée d'éthylate ; on peut représenter par la réaction réversible IV la formation de l'anion semi-acétal  $E^-$  correspondant à ce produit d'addition :



Mais rien ne prouve que cet anion intervient effectivement dans le mécanisme de la condensation. On voit mal l'ion  $E^-$  attaquer l'ion  $B^-$  de même signe que lui ; il ne peut le faire qu'en perdant l'anion  $[C_2H_5O-]^-$  au cours de l'attaque et on est ramené à une variante près, à la réaction II du mécanisme précédent.

Nous avons montré au cours de notre travail qu'il était possible d'obtenir les deux isomères  $\alpha$  formylés de certaines méthylcétone possédant à la fois un  $CH_2$  et un  $CH_3$  en  $\alpha$  du carbonyle.

Cette cétone peut engendrer à la première étape de la réaction les deux anions mésomères  $B_1^-$  et  $B_2^-$  auxquels correspondent aux étapes suivantes les anions  $C_1^-$ ,  $D_1^-$ ,  $C_2^-$ ,  $D_2^-$ .



Il n'est pas possible de connaître *a priori* la proportion des anions  $B_1^-$  et  $B_2^-$  formés dans le mélange réactionnel ; on peut penser qu'il existe un équilibre  $B_1^- \rightleftharpoons B_2^-$  se faisant directement par prototropie ou indirectement par retour à la forme cétonique. La composition du produit final de la réaction ne dépend pas uniquement de la proportion initiale des ions  $B_1^-$  et  $B_2^-$ , elle dépend, dans les conditions particulières de la réaction, de la succession des équilibres réversibles I, II et III, de la stabilité relative et de la vitesse de formation des ions  $B_1^-$ ,  $C_1^-$ ,  $D_1^-$ ,  $B_2^-$ ,  $C_2^-$ ,  $D_2^-$ .

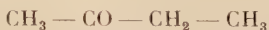
Il est difficile de préciser le rôle du solvant et son mode d'action sur l'orientation de la condensation. D'après nos résultats expérimentaux, dans un milieu non ionisant ou faiblement polaire (benzène, éther, etc.), la formylation fait intervenir plus spécialement les anions  $B_1^-$ ,  $C_1^-$  et  $D_1^-$  ; dans un milieu polaire et ionisant (éthanol, méthanol) ce sont les anions  $B_2^-$ ,  $C_2^-$  et  $D_2^-$  dont l'intervention est prépondérante.

**I. Solvant non polaire.** — La faible action de solvation et la faible action ionisante est favorable à la précipitation sous forme de sel de l'anion le moins soluble, ce qui a un effet d'orientation certain. Les combinaisons moléculaires éventuelles sont peu influencées et l'effet stérique dû à la structure de la cétone de départ et des ions intermédiaires est important.

En traitant en milieu benzénique, la phényl-3 propanone-2 par  $NH_2Na$  on ionise la totalité de la cétone ; on pourrait penser que le phényl activant le groupe méthylénique, l'ion mésomère  $B_2^-$  domine dans le milieu réactionnel. Etant donné le résultat de l'action ultérieure de l'ester formique il faut admettre que l'ion  $B_1^-$  est prépondérant ou que les vitesses des réactions II et III sont plus favorables aux anions  $C_1^-$  et  $D_1^-$  qu'aux anions  $C_2^-$  et  $D_2^-$ .

L'orientation de la condensation en milieu non polaire semble donc influencée, plus par l'effet stérique que par l'ionisation de la cétone.

L'absence d'effet stérique sur le carbone 3 de la butanone-2 :



peut expliquer en partie, la difficulté d'obtenir l'hydroxyméthylène-I butanone-2 :  $HO - CH = CH - CO - CH_2 - CH_3$ , la condensation se trouvant dans ce cas orientée vers le composé le plus stable.

**II. Solvant polaire.** — L'alcool peut intervenir de trois façons sur la condensation :

1° par son action ionisante et dissociante sur la cétone et les composés de départ (modification possible du degré d'association), cette action doit diminuer l'importance du facteur stérique par rapport aux autres

facteurs ; elle peut diminuer l'importance des ions mésomères  $B_1^-$  par rapport à  $B_2^-$  ;

2° par une action de solvation sur les ions intermédiaires et sur leurs associations moléculaires éventuelles ; cette solvation peut diminuer la stabilité de certains intermédiaires et déplacer l'équilibre en faveur des formes les plus stables ;

3° par participation chimique dans les réactions d'alcoolyse, c'est-à-dire les équilibres  $1'$  et  $11'$ . Cette action peut avoir comme effet de modifier le produit primaire de la condensation obtenu par une suite de réactions rapides en un produit d'équilibre correspondant à la forme la plus stable.

Les condensations dans l'alcool doivent aboutir avec des rendements globaux en général inférieurs à ceux obtenus dans les solvants apolaires à un mélange où dominent les produits les plus stables correspondants aux anions  $B_2^-$ ,  $C_2^-$  et  $D_2^-$ .

Il paraît donc probable d'après les raisonnements précédents que les solvants apolaires risquent plus que les autres de laisser inchangé le produit primaire de la condensation, qui serait obtenu par la suite de réactions la plus rapide. Au contraire, le produit le plus stable serait obtenu pour des raisons stériques par des réactions plus lentes et aussi par modification du produit primaire préalablement formé.

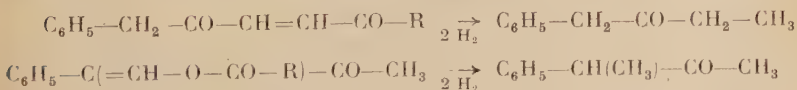
Nous pouvons conclure que le groupe méthyle est en général plus actif, vis-à-vis de la condensation hydroxyméthylénique que le méthylène, mais la formylation sur le méthylène donne l'aldéhyde-cétone le plus stable.

Il est bien entendu que ces conclusions ne sauraient être que provisoires et qu'il faudrait pour les étayer, montrer que les solvants polaires, dans les conditions de la réaction de Claisen isomérisent les dérivés formylés sur le méthyle en dérivés formylés sur le méthylène. Ce sera le sujet de recherches ultérieures.

Nous présenterons donc les résultats expérimentaux certains, réservant pour plus tard les conclusions théoriques plus solidement établies.

### Détermination des structures des hydroxyméthylène-cétones.

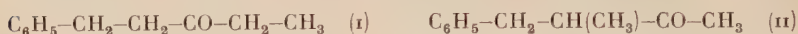
A. Phényl-3 propanone-2. Par réduction catalytique des acylates énoliques correspondant aux deux isomères, on obtient les deux cétones isomères : phényl-4 butanone-3 et méthyl-3 phényl-3 propanone-2 :



identifiées par leurs semicarbazones avec des produits de synthèse.

B. Phényl-4 butanone-2. — Nos conclusions sur les structures des dérivés hydroxyméthyléniques de cette cétone sont en contradiction avec celles de Rupe et Muller.

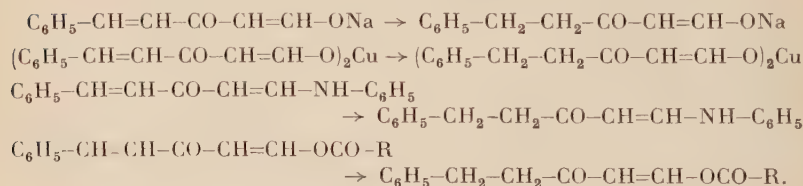
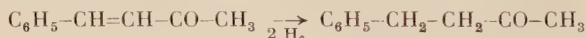
La réduction des acylates énoïques des deux isomères donne les deux cétones :



Ces cétones de réduction ont été identifiées avec les cétones de synthèse par leurs semicarbazones, malgré le point de fusion mal défini de la semicarbazone de la phényl-5 pentanone-3 (I) (F : 100° et 135°, suivant les échantillons, mais le mélange des deux semicarbazones fond à 85°). La cétone normale bout à 132°/19 mm ; la cétone ramifiée bout à 115°/14 mm et a une odeur caractéristique.

Pour établir sans ambiguïté, la structure de l'hydroxyméthylène-1 phényl-4 butanone-2, nous avons effectué sa synthèse et celle de ses dérivés à partir de la phényl-4 buténone-2.

La condensation du formiate d'éthyle sur la benzalacétone (phényl-4 buténone-2) ne peut se faire que sur le CH<sub>3</sub> terminal et doit permettre de préparer par hydrogénation les dérivés correspondants :



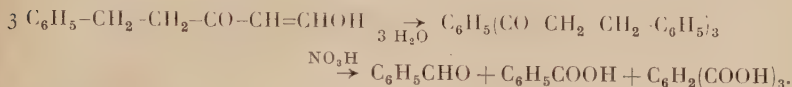
Les dérivés sodés hydroxyméthyléniques des cétones saturées se réduisent difficilement par le nickel Raney ; l'hydrogénation sélective de la double liaison est possible.

Le sel de cuivre de l'hydroxyméthylène phényl-4 butanone-2 vert foncé F : 215° est peu soluble dans le benzène, insoluble dans la pyridine. La condensation fournissant d'abondantes résines, nous avons préparé le dérivé aniliné F : 154°, facilement purifiable, identifié par réduction sélective avec l'anilino-méthylène-1 phényl-4 butanone-2, obtenue par condensation en milieu étheré (Ce procédé d'identification a été utilisé pour les cétones C et D).

La structure des deux isomères étant démontrée, il reste à voir quelle est la formule du « soi-disant acétylindène » de Rupe et Muller. Par analogie avec la formation de triacétyl et tribenzoylbenzène, à partir des dérivés de l'acétone et de l'acétophénone, on peut imaginer la formation de tri(phénylpropionyl) benzène C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> PM = 474, de même composition centésimale que le β acétylindène C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O PM = 158.

Comme Rupe et Muller nous avons préparé un composé F : 119°-120°, mais la cryoscopie dans le camphre nous a donné  $M = 420$ , nombre bien différent de la masse du  $\beta$ -acétylindène et relativement proche de celle du trimère.

L'oxydation nitrique nous a donné : benzaldéhyde, acide benzoïque, acide trimésique, sans trace d'acide *o*-phthalique :

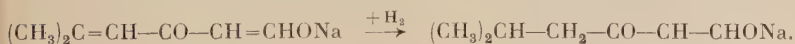


L'acide trimésique a été identifié avec celui obtenu par oxydation du mésitylène, après transformation en triester éthylique F : 129°.

C. **Phényl-6 hexanone-2** :  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{—CO—CH}_3$ . — L'obtention facile de cette cétone à partir de la cinnamylidène acétone (phényl-6 hexadiène-3-5 one-2) et la possibilité de l'identification des isomères à partir du dérivé hydroxyméthylénique nous a permis de généraliser la double condensation aux phénylcétones analogues.

La préparation de l'hydroxyméthylène phényl-6 hexadiène-3-5 one-2  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH—CH=CH—CO—CH=CH—OH}$  présente certaines difficultés, par suite de l'accumulation des doubles liaisons. Pour limiter la polymérisation de la cétone de départ, nous l'avons fait réagir sur le complexe « formiate-éthylate » préalablement formé. Le sel de sodium obtenu a été hydrogéné immédiatement en solution aqueuse par le nickel Raney et transformé en sel de cuivre (Rdt : 48 p. 100 à partir de la cétone) identique à celui obtenu par condensation du formiate sur la phényl-6 hexanone-2 en présence de sodium pulvérisé dans l'éther. Le dérivé 3-hydroxyméthylénique isomère a été obtenu dans l'alcool ; son sel de cuivre est vert pâle.

D. **Méthyl-4 pentanone-2**. — Cette cétone conduit dans l'alcool ou dans l'éther à un même dérivé préparé par synthèse, à partir du dérivé hydroxyméthylénique de l'oxyde de mésityle :



E. **Undécane-2**. — Nous avons préparé par réduction des dérivés benzoylés les cétones isomères :

I. **duodécane-3** :  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CO—CH}_2\text{—CH}_3$  ; E : 129°-130°/18 mm (mêmes constantes que celles indiquées par Pickard et Kenyon <sup>(37)</sup> ;

(<sup>37</sup>) R. H. PICKARD et J. KENYON, *J. Chem. Soc.*, 1913, 103, 1935.



II. méthyl-3 undécane-2 :  $C_8H_{17}CH(CH_3)CO-CH_3$ ; E : 119°-120°/18 mm.

Ces structures ont été confirmées par oxydation à l'hyphobromite : la cétone II s'oxyde ; la cétone I ne s'oxyde pas.

## CHAPITRE II

### Partie expérimentale.

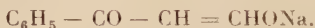
#### 1. Préparations types de dérivés hydroxyméthyléniques.

Nous donnerons tout d'abord quelques indications succinctes sur la préparation des dérivés hydroxyméthyléniques de l'acétophénone, de la propiophénone et de la butyphénone.

La pureté des matières premières et surtout l'absence d'humidité (et de traces d'alcool dans les milieux apolaires) ont une grosse incidence sur les rendements.

Les cétones sont séchées au moment de l'emploi sur du carbonate de potasse sec et distillées sous pression réduite. Les esters distillés sont séchés sur carbonate de potasse et redistillés sur anhydride phosphorique. L'éther, le benzène et l'alcool doivent être anhydres.

##### 1° Hydroxyméthylène-acétophénone (dérivé sodé) :



Il a déjà été préparé par diverses techniques <sup>(17)</sup> <sup>(23)</sup> <sup>(27)</sup>. Nous avons obtenu de bons résultats en introduisant en 2 heures un mélange de 60 g de formiate d'éthyle, 75 g d'acétophénone et 100 ml d'éther sur une suspension de 17 g de sodium pulvérisé dans 250 ml d'éther, refroidie par la glace et agitée énergiquement. On laisse reposer au moins 12 heures. Rdt : 95 p. 100 en dérivé sodé brut, séché sous vide sulfurique. L'hydroxyméthylène-acétophénone libéré de son sel de sodium n'est pas stable ; il se résinifie rapidement en donnant du tri-benzoylbenzène.

2° Hydroxyméthylène-propiophénone  $C_6H_5 - CO - C(CH_3) = CHOH$ . — Préparé par Claisen et Meyerowitz <sup>(10)</sup> on l'obtient dans de bonnes conditions, en ajoutant dans une solution tiède de 25 g de Na dans 300 ml de méthanol, 120 g de propiophénone et 60 g de formiate d'éthyle ; après concentration sous pression réduite, on verse dans l'eau glacée et extrait à l'éther ; dans la solution aqueuse acidifiée par  $CH_3COOH$ ,

l'hydroxyméthylène-propionophénone précipite ; beaux cristaux blancs (éther-éther de pétrole), F : 119°-120° ; Rdt : 85 p. 100 ; il se sublime en paillettes incolores (le résidu rose possède une odeur pénétrante assez agréable) ; relativement soluble dans l'eau chaude et l'alcool, moins dans l'éther, très peu dans la ligroïne ; titrable en présence de phthaléine.

3° Hydroxyméthylène-butyrophénone  $C_6H_5 - CO - C(C_2H_5) = CHOH$ .  
Obtenu avec un rendement de 78 p. 100 dans les mêmes conditions que le précédent, F : 110° ; incolore, il a une odeur douce qui s'exhale par chauffage ; il se sublime en fondant ; légèrement soluble dans l'eau chaude, moins à froid, relativement soluble dans l'alcool et l'éther, presque insoluble dans l'éther de pétrole, il distille sans décomposition à 155°/15 mm et 265°/760 mm.

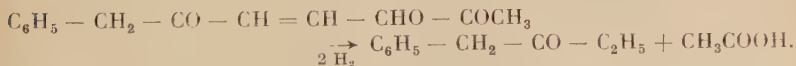
## II. — Condensations à partir de la phényl-3 propanone-2.

### A. Hydroxyméthylène-1 phényl-3 propanone-2 :



1° Généralités. — L'hydroxyméthylène-1 phényl-3 propanone-2 n'avait pas été préparée à notre connaissance ; nous avons obtenu, dans de bonnes conditions, son sel de Na en condensant la phényl-3 propanone-2 et un ester formique (éthyle, méthyle, amyle) par le sodium pulvérisé ou l'éthylate de Na sec, en suspension dans l'éther anhydre. Nous pensions que cette condensation devait nous fournir surtout l'hydroxyméthylène-3 phényl-3 propanone-2, mais celui-ci n'est obtenu qu'en faible quantité et accidentellement par cette technique. La condensation du formiate d'éthyle avec le dérivé sodé de la phénylacétone, préparé par action de l'amidure dans le benzène, fournit aussi l'isomère 1, facilement identifié par son sel de cuivre ou son dérivé acétylé.

Nous avons également identifié avec la cétone de synthèse, la phényl-4 butanone-3 obtenue par hydrogénation catalytique du dérivé acétylé :



### 2° Hydroxyméthylène-1 phényl-3 propanone-2 (dérivé sodé) :



Préparé comme le dérivé correspondant de l'acétophénone à partir de 40 g de phénylpropanone-2, 33 g de formiate d'amyle, 7 g de Na

pulvérisé dans 300 ml d'éther anhydre ; après 12 heures on isole 40 g de dérivé hydroxyméthylénique sec. Rdt : 74 p. 100 ; poudre crème peu soluble dans l'éther.

### 3° Hydroxyméthylène-1 phényl-3 propanone-2 :



Le dérivé sodé est dissous dans l'eau glacée, la solution acidifiée à l'acide acétique est extraite à l'éther ; l'huile rouge résiduelle est indistillable sous 10 mm ; elle se résinifie complètement avec départ d'eau.

4° Dérivé cuprique. « Sel de cuivre ». — Il s'obtient à partir du dérivé sodé qu'il remplace avantageusement, car il peut être purifié facilement. En mélangeant la solution aqueuse du dérivé sodé neutralisé à la phtaléine avec l'acide acétique, avec une solution concentrée d'acétate de cuivre, il se forme un précipité qu'on reprend par le benzène bouillant ; le sel de Cu, très stable est bleu clair ; F : 159° (éther-benzène) ; soluble à chaud dans le benzène et l'éther ; Rdt : 80 p. 100 environ.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 61,8 ; H, 4,72. — Calc. : C, 62,2 ; H, 4,66.

Nous n'avons pu séparer d'isomère correspondant à l'hydroxyméthylène-3 phényl-3 propanone-2 dans les eaux mères du sel de cuivre.

5° Anilinométhylène-1 phényl-3 propanone-2. — La solution de 37 g de dérivé sodé dans 200 ml d'eau glacée est mélangée avec une solution aqueuse concentrée de 25 g de chlorhydrate d'aniline ; le dérivé aniliné jaune clair se sépare immédiatement ; F : 86° (alcool + benzène) ; insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et le benzène froid ; il est peu stable en solution ; il rougit par chauffage dans l'alcool. Rdt : 35 g soit 73 p. 100 calculé à partir du dérivé sodé. Nous n'avons pu mettre en évidence la présence d'isomère.

### 6° Acétoxyméthylène-1 phényl-3 propanone-2 :



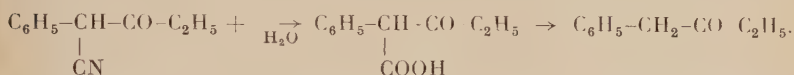
A une suspension du sel de Na finement pulvérisé, agitée mécaniquement et refroidie par la glace, on ajoute, en 1 heure, 25 g d'anhydride acétique. Après repos de 2 heures à la température ambiante, on lave avec l'eau glacée (pour éliminer l'acétate de Na) ; la solution étherée est agitée avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 p. 100 puis avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  15 p. 100. A la distillation de l'huile restante une forte décomposition se produit. On recueille 12 g E : 155°/3 mm et 170°/6 mm.

**HYDROGÉNATION.** — 12 g (0,06 mol.) d'acétoxyméthylène-1 phényl-3 propanone-2 (impur) sont dissous dans 30 ml d'acide acétique et hydrogénés en présence de noir de platine. L'hydrogénation très rapide au début est interrompue après fixation de 2 300 ml (0,1 mol.). Rdt : 5 g (0,33 mol.) ; E : 121°-122°/23 mm (odeur agréable) ; semicarbazone F : 150°. C'est la phényl-4 butanone-3 :



qui, d'après les données de la littérature, bout à 111°/11 mm et dont la semicarbazone fond à 153° (Tiffeneau). Nous l'avons identifiée par synthèse.

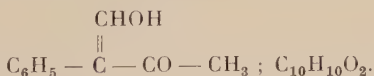
**7° Phényl-4 butanone-3 :**  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ . — Le propionyl cyanure de benzyle obtenu par condensation du cyanure de benzyle et du propionate d'éthyle est hydrolysé par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en acide cétonique qui se décarboxyle en cétone :



**a) PROPIONYL CYANURE DE BENZYLE.** — A la solution chaude de 22 g de Na dans 300 ml d'alcool absolu, on ajoute 80 g de cyanure de benzyle et 80 g de propionate d'éthyle et chauffe à reflux 2 heures ; après chasse de l'alcool, le résidu est repris par l'eau glacée et extrait à l'éther. Dans la solution aqueuse refroidie, acidifiée par  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , cristallise le propionyl cyanure de benzyle (48 g).

**b) PHÉNYL-4 BUTANONE-3.** — L'hydrolyse est réalisée selon « Organiques synthèses »<sup>(38)</sup> pour l'acétyl cyanure de benzyle. Après rectification, on obtient 27 g de cétone E : 118°/18 mm, identifiée par fusion du mélange de sa semicarbazone avec celle de la cétone d'hydrogénation de l'acétoxyméthylène-1 phényl-3 propanone-2 F : 150°.

## B. Hydroxyméthylène-3 phényl-3 propanone-2 :



**1° Généralités.** — La condensation en milieu étheré de la phényl-3 propanone-2 et du formiate d'éthyle, par le sodium, donne surtout l'hydroxyméthylène-1, décomposé au cours de la distillation. Nous avons obtenu l'isomère 3 en milieu alcoolique ; nous avons établi la structure de la phényl-3 méthyl-3 propanone-2, obtenue par réduction catalytique de l'acylate d'énol correspondant.

(38) *Synthèses organiques*, 1949, 2, 386, Masson, édit.

2° **Hydroxyméthylène-3 phényl-3 propanone-2.** - Obtenu à l'exclusion de l'isomère instable, par condensation de la phényl-3 propanone-2 et du formiate d'éthyle par l'éthylate de sodium alcoolique.

Dans une solution d'éthylate tiède (15 g de sodium, 250 ml d'éthanol), on condense 70 g de phényl-3 propanone-2 et 50 g de formiate d'éthyle ; on isole selon la technique déjà décrite pour la propiophénone, le dérivé hydroxyméthylénique cristallisé ; c'est une poudre blanchâtre, à odeur d'œillet, sublimable en aiguilles incolores. F : 76° (alcool). Rdt : 72 g soit 85 p. 100 à partir de la cétone. E : 140°/35 mm, sans décomposition ; sous pression ordinaire il y a une faible décomposition, le distillat est rose. Peu soluble dans l'éther et le benzène, un peu plus dans l'alcool, légèrement soluble dans l'eau, soluble dans les alcalis carbonatés, il est acide et titrable à la phthaléine.

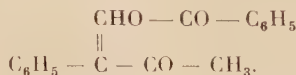


3° **Sel de cuivre** ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\parallel}{\text{C}} - \text{CO} - \text{CH}_3$ )<sub>2</sub>Cu. — Une solution du dérivé hydroxyméthylénique pur, ou du sel de sodium neutralisé à la phthaléine par addition de soude ou d'acide acétique, est traitée par une solution concentrée d'acétate de cuivre ; le dérivé cuprique séché est repris par le benzène. Après élimination du solvant, il reste une poudre amorphe vert olive foncé F : 150° qui, recristallisée dans l'éther devient d'un beau vert clair intense F : 86°-87° (inst.) se fige sur le bloc et ne fond ensuite que vers 150°-152°. Ce sel se présente donc sous une forme cristalline qui contient de l'éther de cristallisation et une forme amorphe obtenue par chauffage à l'étuve à 55° pendant 5 heures.

Cette particularité distingue ce sel de son isomère bleu F : 159° qui est d'ailleurs beaucoup moins soluble dans le benzène et l'éther.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 62,2 ; H, 4,68. - Calc. : C, 62,2 ; H, 4,66.

#### 4° **Benzoxyméthylène-3 phényl-3 propanone-2 :**



Il s'obtient à partir du sel de cuivre ou du dérivé libre.

A la solution refroidie par la glace de 11,5 g d'hydroxyméthylène-3 phényl-3 propanone-2 (F : 76°) dans 15 g de pyridine sèche, on ajoute lentement 11 g de chlorure de benzoyle ; après une nuit, on verse sur glace + HCl. F : 99° (alcool). Rdt : 15,5 g soit 82 p. 100.

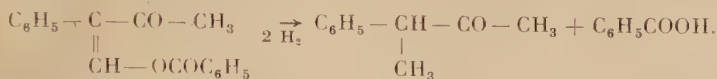


5° **Phényl-3 méthyl-3 propanone-2**  $\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CO} - \text{CH}_3$ . — La réduction catalytique du benzoate effectuée en présence de Ni Raney



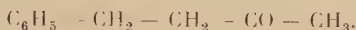
est arrêtée dès que la vitesse d'absorption subit une brusque diminution. 15 g de benzoate dissous dans 150 ml d'alcool absolu, agités avec 5 g de catalyseur, fixent 2 600 ml d'hydrogène ; le mélange cétone benzoate d'éthyle distille à 95°-96°/20 mm ; après élimination du benzoate d'éthyle par chauffage à reflux avec 50 ml de soude à 10 p. 100, la cétone est entraînée à la vapeur d'eau. E : 102°/19 mm. Rdt : 6,8 g soit 81,5 p. 100.

Si la structure du dérivé hydroxyméthylénique de départ est bien celle que nous avons proposée, la cétone obtenue est la phényl-3 méthyl-3 propanone-2, d'après le schéma de réduction :

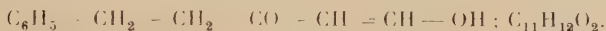


La semicarbazone F : 172° est identique à celle de la cétone obtenue par condensation du méthyl cyanure de benzyle et de l'iodure de méthylmagnésium (39).

### III. — Condensations à partir de la phényl-4 butanone-2 :



#### A. Hydroxyméthylène-1 phényl-4 butanone-2 :



1° Généralités. En condensant la phényl-4 butanone-2 et le formiate d'éthyle, en présence de Na pulvérisé en suspension dans l'éther, Rupe et Muller ont obtenu un seul dérivé auquel ils ont attribué la structure de l'hydroxyméthylène-3 phényl-4 butanone-2 :



la condensation ayant porté, d'après eux sur le méthylène voisin du carbonyle. Le produit décrit par ces auteurs est instable à l'état libre : il donne un sel de cuivre bleu acier F : 185°, difficilement soluble dans le benzène bouillant, un dérivé benzoxylé incolore F : 73°, une anilino-méthylène cétone jaune citron F : 130°-134°.

La réduction catalytique du dérivé benzoylé leur a fourni une cétone qu'ils considèrent comme la phényl-4 méthyl-3 butanone-2 et dont la semicarbazone est identique, d'après eux, à celle de la cétone de synthèse obtenue par coupure de l' $\alpha$ -méthyl benzyl acétylacétate d'éthyle. Nous verrons que le point de fusion mal défini de la semicarbazone de la phényl-5 pentanone-3 réellement obtenue rend difficile cette identi-

(39) BRUZAU, *Ann. Chim.*, 1934 [1], 41, 257.

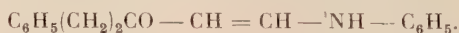
fication, et que le produit principal de la condensation de Rupe et Muller est l'isomère 1 et non l'isomère 3.

2° **Dérivé sodé.** — Il s'obtient en présence de sodium pulvérisé ou d'éthylate sec, en opérant selon Rupe et Muller : à partir de 24 g d'éthylate sec fraîchement préparé et pulvérisé, en suspension dans 300 ml d'éther et d'un mélange de 50 g de cétone, 40 g de formiate d'éthyle absolu et 100 ml d'éther, on obtient 56 g d'une poudre crème très légère : Rdt : 86 p. 100, utilisée à la préparation des dérivés caractéristiques.

3° **Dérivé cuprique.** « Sel de cuivre ». — Suivant la technique de Rupe et Muller, on obtient à partir de 56 g de sel de sodium, 42 g de grandes aiguilles « bleu acier ». F : 187° (benzène). Peu soluble dans l'éther et l'acétone, soluble dans la pyridine, ce dérivé présente les mêmes caractéristiques que celui de Rupe et Muller qui indiquent F : 185°. Facile à séparer de son isomère qui a des solubilités différentes, il est le point de départ de choix pour l'étude de la structure du dérivé hydroxyméthylénique.

4° **Dérivés arylaminés.** — Préparés suivant la technique habituelle à partir du dérivé sodé et du chlorhydrate de l'amine, ils présentent les caractéristiques des produits correspondants préparés par Rupe et Muller.

a) ANILINOMÉTHYLÈNE-1 PHÉNYL-4 BUTANONE-2 :



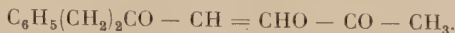
Aiguilles jaunes, F : 140° (alcool) ; le point de fusion est relevé par extraction de certaines impuretés (voir c).

b) *p*.TOLUIDINOMÉTHYLÈNE-1 PHÉNYL-4 BUTANONE-2. — Aiguilles plus pâles, F : 100°-104°.

c) Nous n'avons pu séparer deux isomères différents de ces dérivés. Leur point de fusion est élevé par extraction au Soxhlet avec l'éther de pétrole.

5° **Acylates énoliques.** — a) BENZOXYMÉTHYLÈNE-1 PHÉNYL-4 BUTANONE-2  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CO} - \text{CH} = \text{CHO} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$ . — Obtenu comme Rupe et Muller, par action du chlorure de benzoyle sur une solution de sel de cuivre dans la pyridine sèche. Cristaux incolores. F : 72° (Rupe et Muller donnent 73°) ; Rdt : 80 p. 100.

## b) ACÉTOXYMÉTHYLÈNE-1 PHÉNYL-4 BUTANONE-2 :



Non signalé dans la littérature, nous l'avons préparé à partir du sel de cuivre (10 g) dissous dans la pyridine (20 g) ; après avoir ajouté 20 ml d'éther anhydre, la solution verte refroidie dans la glace devient bleue ; par addition d'anhydride acétique (7 g), il se fait un beau précipité vert franc qu'on reprend par l'éther ; lave avec HCl au 1/3, puis HCl 50 p. 100, à l'eau et à  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  15 p. 100. L'huile restante qui cristallise est reprise plusieurs fois à l'éther de pétrole bouillant (E : 50°-70°) ; l'acétate est incolore ; F : 32° ; Rdt : 8 g soit 76 p. 100.

c) RÉDUCTION CATALYTIQUE DE L'ACYLATE. — Nous l'avons effectuée avec le platine d'Adams et avec le catalyseur de Raney.

4 g d'acétoxyméthylène-1 phényl-4 butanone-2 sont dissous dans 40 ml d'alcool absolu, en présence de 2 g de Ni Raney ; il y a fixation rapide de 930 ml d'hydrogène ; l'huile obtenue, d'odeur cétonique, donne à la deuxième distillation deux fractions :

1) 2,1 g E : 130°-132°/19 mm ; Rt : 74 p. 100 ; 2) 0,6 g E : 130°-170°/19 mm.

En réalité, le rendement total est plus élevé, la fraction 2 contenant plus de 50 p. 100 de cétone. Le point d'ébullition de la première fraction est plus élevé que celui indiqué par Rupe et Muller (118°-120°/14 mm) ; nous pensons que le produit obtenu par ces auteurs contenait du benzoate d'éthyle, ayant constaté nous-même sa présence dans les produits d'hydrogénation de dérivés benzoylés.

d) SEMICARBAZONE. — A partir de la fraction 130°-132°/19 mm, nous avons obtenu une semicarbazone dont le point de fusion varie suivant les techniques de préparation et de cristallisation de 100° à 135°. Les auteurs indiquent des points de fusion différents pour la semicarbazone de la phényl-5 pentanone-3 : Sendérens F : 82°, Maxim F : 131°-132° ; d'après Rupe et Muller, la cétone qui provient de l'hydrogénation de l'acylate énolique est la méthyl-3 phényl-4 butanone-2, dont la semicarbazone fond à 112° ; dans la littérature, la semicarbazone de la phényl-4 méthyl-3 butanone-2 fond à 115°.

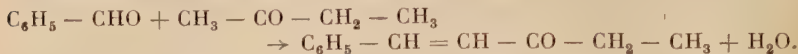
Pour lever l'incertitude, nous avons préparé les deux cétones par des méthodes ne fournissant que des produits purs.

## 6° Synthèse des deux cétones isomères. — a) PHÉNYL-5 PENTANONE-3 :



Elle dérive par réduction catalytique de la phényl-5 penténone-3

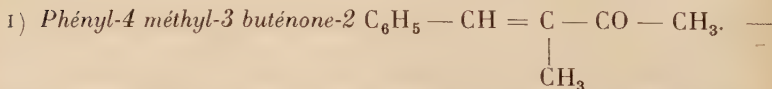
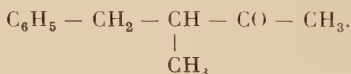
préparée elle-même selon C. Harries et G. Hans Muller <sup>(40)</sup> en condensant le benzaldéhyde et la méthyl éthyl cétone en milieu alcalin :



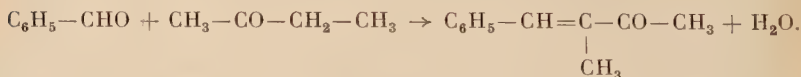
1) *Phényl-5 pentène-4 one-3.* — Nous avons légèrement modifié la technique : en agitant énergiquement, on introduit en 4 heures, dans un mélange de 250 ml d'éthyl méthyl cétone, 650 ml d'eau distillée et 100 ml de soude à 10 p. 100, maintenu à 65°-70°, 210 g de benzaldéhyde purifié ; après l'introduction, on chauffe 2 à 3 heures et agite 10 heures à la température ambiante. L'huile partiellement cristallisée se prend en masse par refroidissement dans la glace ; Rdt : 270 g ; F : 38° (éther de pétrole). Les extraits benzéniques des solutions aqueuses donnent à la distillation : 1) une huile E : 145°-150°/24 mm (non étudiée) ; 2) entre 150° et 155°/24 mm, 35 g de cétone qui cristallise dans le récepteur, ce qui porte le rendement à 96 p. 100.

2) *Hydrogénation catalytique de la double liaison.* — 50 g de cétone éthylénique dissous dans 200 ml d'alcool absolu chaud et 10 g de Ni Raney ; le produit recristallise en partie, mais se redissout au cours de l'hydrogénation. La vitesse d'hydrogénation, d'abord très grande, diminue brusquement ; on interrompt après avoir fixé 6 500 ml d'hydrogène (en 1,30 h) ; E : 130°-132°/19 mm ; Rdt : 90 p. 100.

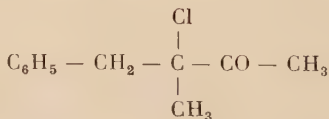
b) PHÉNYL-4 MÉTHYL-3 BUTANONE-2 :



Nous l'avons obtenue par condensation de la méthyl éthyl cétone avec le benzaldéhyde en présence de HCl gazeux selon C. Harries et G. H. Muller <sup>(40)</sup>.



En réalité, on isole un intermédiaire chloré, probablement :



lequel perd facilement HCl.

<sup>(40)</sup> C. HARRIES et G. MULLER, *Ber.*, 1902, **36**, 966.

Dans un mélange refroidi par la glace de 160 g de benzaldéhyde et 120 g de méthyl éthyl cétone, on fait passer du gaz chlorhydrique sec jusqu'à saturation; le mélange se prend en masse après 12 heures; le dérivé chloré formé F : 150°-155° est agité avec de la soude à 10 p. 100 en présence de benzène. E : 140°-142°/24 mm; le distillat cristallise spontanément; grosses aiguilles; F : 38°-39° (éther de pétrole); Rdt : pratiquement quantitatif.

Le mélange des deux cétones éthyléniques isomères est liquide à la température ambiante.

2) *Hydrogénation catalytique*. — En présence de Ni Raney, il y a fixation de 4 300 ml d'hydrogène en 1 heure. E : 126°/24 mm et 115°/14 mm.

7° *Étude comparative des deux cétones isomères*. — a) *POINTS D'ÉBULLITION*. — Ils sont nettement différents pour la cétone ramifiée E : 115°/14 mm et son isomère en chaîne droite E : 130°-132°/19 mm. La cétone que nous avons obtenue à partir de l'acétate hydroxyméthylénique bout aussi à 130°-132°/19 mm.

b) *ODEUR*. — La cétone ramifiée a une odeur caractéristique très agréable, plus forte et très différente de celles de la cétone à chaîne droite et de la cétone obtenue à partir de l'acétate d'énol.

c) *SEMICARBAZONES*. — Comme la cétone obtenue à partir de l'acétate d'énol, la phényl-4 méthyl-3 butanone-2 donne une semicarbazone dont le point de fusion varie de 100° à 135°.

La phényl-5 pentanone-3 de synthèse donne en milieu hydro-alcoolique, avec les quantités stœchiométriques de chlorhydrate de semicarbazide et de carbonate de potasse une semicarbazone F : 135° si la précipitation a été rapide; mais s'il y a contact plus prolongé en solution alcoolique, le point de fusion est notablement abaissé et les cristallisations répétées dans divers solvants ne font d'ordinaire que l'abaisser (entre 100°-115°). Un mélange de deux échantillons de même point de fusion ne présente pas d'abaissement; si les points de fusion initiaux sont différents, le point de fusion du mélange est compris entre 100°-135°. Aussi l'identification des deux cétones de synthèse et d'hydrogénation, par le point de fusion du mélange de leurs semicarbazones, est-elle une opération bien incertaine.

Pendant si on mélange la semicarbazone de la phényl-4 méthyl-3 butanone-2 F : 115°-116°, soit avec la semicarbazone de la cétone provenant de l'acétate d'énol, soit avec un échantillon quelconque de la semicarbazone de la phényl-5 pentanone-3 synthétique, le point de fusion est abaissé à 85°. Cette preuve de non-identité de la cétone d'hydrogénation de l'acétate hydroxyméthylénique, avec la phényl-4 méthyl-3 butanone-2, serait bien insuffisante pour justifier nos conclu-

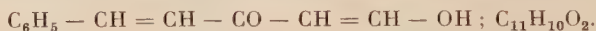


sions opposées à celles de Rupe et Muller, l'incertitude de nos essais d'identification explique, dans une certaine mesure, l'erreur de Rupe et Muller.

8° **Nouvelle méthode de détermination des structures.** — Pour établir sans ambiguïté, la structure du dérivé hydroxyméthylénique dont le sel de cuivre fond à 187°, nous avons effectué sa synthèse et celle de certains de ses dérivés, à partir de l'hydroxyméthylène-1 phényl-4 butène-3 one-2 :  $C_6H_5-CH=CH-CO-CH=CHOH$ .

Les dérivés hydroxyméthyléniques des cétones  $\alpha$ -éthyléniques sont peu connus et difficiles à isoler, par suite de la formation d'abondantes résines.

9° **Hydroxyméthylène-1 phényl-4 butène-3 one-2 (sel de Na) :**



a) **CONDENSATION.** — On introduit en 1 heure 1/2, dans une suspension de 100 g d'éthylate de sodium sec dans 800 ml d'éther anhydre, fortement agitée et refroidie par la glace, un mélange de 200 g de benzal-acétone et 170 g de formiate d'amyle fraîchement distillé. Dès le début, la solution est rouge foncé et il se dépose un précipité jaune brun ; on agite encore 4 heures ; le précipité lavé à l'éther, séché (235 g) est un mélange du dérivé sodé et de résines partiellement solubles dans l'éther et le benzène. D'après les opérations effectuées à partir de ce sel brut, il semble que le rendement soit de l'ordre de 35 p. 100.

*Remarque.* — La résinification est antérieure à la condensation et indépendante de celle-ci ; elle est due à l'action de l'éthylate sur la cétone éthylénique et n'est pas diminuée, bien au contraire, si l'on effectue la condensation à plus basse température.

b) **HYDROGÉNATION DU SEL DE SODIUM BRUT.** — La suspension hydroalcoolique du sel brut (34 g) hydrogénée en présence de Ni Raney est traitée après filtration par une solution concentrée d'acétate de cuivre ; le précipité (19 g) est repris par le benzène dans lequel cristallise le sel de cuivre vert, mélangé d'impuretés. F : 175°.

c) **PURIFICATION DU SEL DE SODIUM BRUT.** — 1) *Par dissolution dans l'eau.* — Il se dissout difficilement, étant enrobé dans des résines qui se dissolvent progressivement par suite de la présence d'éthylate et de sels de sodium. La solution est rouge.

34 g de dérivé sodé brut sont agités 9 heures avec 500 ml d'eau, puis laissés en contact prolongé. En traitant la solution aqueuse filtrée, par une solution concentrée d'acétate de cuivre, on obtient 14 g de sel de cuivre brut ; beaux cristaux vert foncé (3,2 g) F : 215° (toluène) ; c'est le sel de cuivre de l'hydroxyméthylène-1 phényl-4 butène-3

one-2 ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{CH} = \text{CHO}$ )<sub>2</sub>Cu, peu soluble dans le benzène, insoluble dans la pyridine.

2) *Par extraction au Soxhlet.* — 40 g de sel de sodium brut (rouge orangé) sont extraits 100 heures à l'éther anhydre, puis au benzène ; il reste 31 g de sel jaune orangé qui contient encore quelques résines et surtout de la soude et des sels de sodium. Il est transformé en dérivé aniliné.

#### 10° Anilinométhylène-1 phényl-4 butène-3 one-2 :



31 g du sel de sodium précédemment purifié dissous dans 300 ml d'eau glacée sont mélangés à un excès d'une solution concentrée de chlorhydrate d'aniline ; il se forme un précipité jaune canari F : 148° ; F : 154° (alcool-benzène) (17,5 g). Ce dérivé peut être préparé directement à partir du sel de sodium brut.

11° *Identification.* — Par hydrogénation partielle du dérivé aniliné précédent, nous avons obtenu l' $\alpha$ -anilinométhylène-1 phényl-4 butanone-2 :  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ .

2 g de dérivé aniliné dissous dans un mélange alcool-benzène sont agités en atmosphère d'hydrogène avec 0,5 g de Ni Raney. La vitesse d'absorption (11 ml/minute) diminue après 12 minutes (7 à 8 ml/minute). On arrête à 360 ml. Belles aiguilles jaune citron F : 147° (inst.). Le mélange avec le dérivé éthylénique de départ F : 154° fond à 135° ; le mélange avec l'anilinométhylène-1 phényl-4 butanone-2, préparé à partir de la phényl-4 butanone-2, ne donne pas d'abaissement de point de fusion, ce qui prouve l'identité des deux produits et confirme les structures proposées.

12° *Discussion sur le soi-disant «  $\beta$ -acétylindène ».* — Il n'est pas possible d'envisager comme Rupe et Muller, la cyclisation de l'hydroxyméthylène-1 phényl-4 butanone-2, dont la structure a été établie précédemment, en  $\beta$ -acétylindène. On peut imaginer la formation de tri(phényl propionyl) benzène :  $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_3$  ; PM = 474, qui ne peut pas donner d'acide phtalique par oxydation.

13° *Préparation.* — En chauffant en milieu acide, selon les indications de Rupe et Muller, l'hydroxyméthylène-1 phényl-4 butanone-2, nous avons obtenu comme ces auteurs, un corps cristallisé, peu soluble dans l'éther et l'alcool ; F : 119°-120° (acétone) ; sa composition centésimale correspond bien à  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ .

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 82,1 ; H, 6,6. — Calc. : C, 83,5 ; H, 6,3.

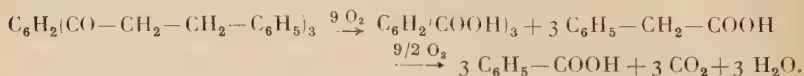
Cryoscopie dans le camphre : M = 420.

**14° Oxydation.** — L'oxydation nitrique, effectuée selon les données exactes de Rupe et Muller, conduit à un produit incolore, infusible, accompagné d'un corps sublimable. Nous avons modifié la technique comme suit :

2 g du composé F : 119°-120° sont chauffés 2 heures à reflux avec 20 ml de  $\text{HNO}_3$  36° Bé et 20 ml d'eau ; il se forme une huile qui surnage ; on distille l'eau qui entraîne quelques gouttes d'aldéhyde benzoïque, en interrompant l'opération dès qu'il se produit un dégagement de vapeurs nitreuses ; ce traitement (addition de  $\text{HNO}_3$ , chauffage à reflux et entraînement) est poursuivi jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'aldéhyde benzoïque entraîné. La solution concentrée limpide se prend en masse (1 g de cristaux incolores) ; dans la solution, après concentration cristallise 0,8 g d'acide benzoïque.

Les cristaux recristallisés dans l'eau, se subliment partiellement ; le résidu ne fond pas à 300°. Par sublimation dans le vide, nous avons obtenu d'abord l'acide benzoïque F : 120°-121°, puis sous pression de 1 mm, de gros cristaux F : 350°-355°, caractérisé comme étant l'acide trimésique.

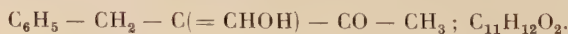
La présence d'acide et d'aldéhyde benzoïque ne peut s'expliquer par oxydation d'un composé bicyclique analogue à l'acétylindène ; elle s'explique très bien par oxydation du tri(phényl propionyl) benzène. L'oxydation donne d'abord les acides trimésique et phénylacétique ; ce dernier, dans les conditions de l'expérience, est oxydé en acide et aldéhyde benzoïque :



*Identification de l'acide trimésique.* — Sous forme de son triester. La solution de 1 g d'acide trimésique provenant de l'oxydation (contenant de l'acide benzoïque, dont on peut le séparer par cristallisation) dans l'alcool absolu, est saturée de HCl sec ; après chauffage 2 heures à reflux, l'ester précipite par addition d'eau ; F : 129° (alcool) (0,9 g) ; son mélange, avec un ester préparé à partir d'un acide trimésique de synthèse, ne donne pas d'abaissement de point de fusion.

L'acide trimésique de synthèse a été obtenu par oxydation du mésitylène avec  $\text{KMnO}_4$ , en milieu alcalin.

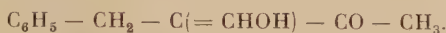
## B. Hydroxyméthylène-3 phényl-4 butanone-2 :



**1° Généralités.** — Rupe et Muller ont isolé, dans certaines condensations du formiate d'éthyle sur la phényl-4 butanone-2, en présence d'éthylate de sodium sec, en milieu étheré, un produit accessoire F : 99°,

auquel ils ont assigné la structure hydroxyméthylène-1. En réalisant cette condensation en présence d'éthylate ou de méthylate de sodium dans l'alcool absolu, nous avons obtenu l'hydroxyméthylène-3 ; nous avons déterminé sa structure par hydrogénation catalytique des acétates d'énols qu'il fournit.

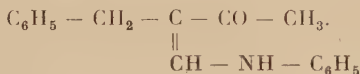
## 2° Dérivé hydroxyméthylénique-1 :



Obtenu comme le dérivé correspondant de la propiophénone : on ajoute à une solution tiède de 14 g de sodium dans 250 ml d'alcool, 60 g de phényl-4 butanone-2 et 40 g de formiate d'éthyle. F : 100°-101° (par projection) (éther). Rdt : 58 g soit 80 p. 100 par rapport à la cétone (on récupère 10 g de phényl-4 butanone-2). Incolore, d'odeur agréable, assez peu soluble dans l'éther et le benzène froid, un peu plus dans l'alcool ; soluble dans l'eau froide, il est titrable à la phthaléine.

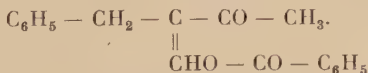
3° Dérivé cuprique ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{CHO}) - \text{CO} - \text{CH}_3$ )<sub>2</sub> Cu. — Préparé suivant la technique habituelle, il se présente sous forme d'aiguilles gris vert pâle F : 158° (benzène, éther, ou mélange benzène-éther) ; les solutions sont vert foncé.

## 4° Anilinométhylène-3 phényl-4 butanone-2 :



Par action de l'aniline sur le dérivé libre, ou du chlorhydrate d'aniline sur le sel de sodium en solution aqueuse, on obtient avec un rendement de 77 p. 100 le dérivé aniliné qui, cristallisé dans l'alcool, puis la ligroïne, se présente sous forme de cristaux jaune pâle F : 98°-99°, soluble dans le benzène, l'éther et l'alcool, moins soluble dans la ligroïne. Il est peu stable à chaud ; par chauffage prolongé dans la ligroïne, il se transforme en une huile collante jaune orangé. Cette solubilité dans la ligroïne permet d'éliminer les traces que peut contenir son isomère 1.

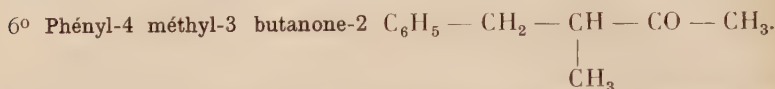
## 5° Benzoxyméthylène-3 phényl-4 butanone-2 :



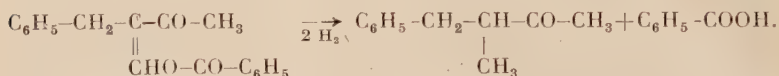
Il peut être préparé à partir du sel de cuivre, par action du chlorure de benzoyle au sein de la pyridine ; nous l'avons obtenu dans de bonnes conditions à partir du dérivé libre.

A la solution de 8 g d'hydroxyméthylène-3 phényl-4 butanone-2, dans 15 g de pyridine, refroidie par un mélange réfrigérant, on ajoute

en agitant vivement 9 g de chlorure de benzoyle. Après 12 heures le benzoate précipite par addition de glace-HCl; cristaux incolores F : 98°-100° (alcool) ; Rdt : 10,5 g soit 82 p. 100.



— Obtenue par hydrogénation catalytique du benzoate, en présence de Ni Raney :



5 g de benzoate (0,018 mol.) dissous dans 50 ml d'alcool et agités avec 2 g de Ni Raney fixent la quantité théorique d'hydrogène : 0,036 mol. Après élimination de l'alcool, on chauffe à reflux 1 heure l'huile résiduelle avec 25 ml de KOH alcoolique à 10 p. 100 ; sans cette précaution, la cétone distille à 100°/20 mm avec du benzoate d'éthyle ; pure, elle bout à 114°/24 mm et à la même odeur caractéristique que la phényl-4 méthyl-3 butanone-2 de synthèse. Sa semicarbazone F : 115°-116° ne donne pas de dépression de point de fusion avec celle obtenue à partir de la cétone de synthèse.

#### 7° Hydrogénation catalytique de l'hydroxyméthylène-3 phényl-4 butanone-2.

— Dans l'étude du mécanisme d'hydrogénation des énols et acétates d'énols, nous verrons l'intérêt que présente l'hydrogénation au platine des dérivés hydroxyméthyléniques. Cette hydrogénation sous pression atmosphérique est très difficile ; elle nécessite l'emploi d'acide chlorhydrique concentré et de ce fait ne peut être tentée que sur des produits particulièrement stables.

5 g de dérivé hydroxyméthylénique (0,028 mol.) dissous dans 50 ml d'acide acétique sont agités en atmosphère d'hydrogène avec 1 g de noir de platine et quelques gouttes de HCl. On fixe ainsi 950 ml d'hydrogène (0,042 mol.) soit 12 p. 100 en moins que la quantité théorique. Après élimination sous vide de l'acide acétique, l'huile résiduelle est agitée avec NaOH 10 p. 100 et extraite à l'éther. La phényl-4 méthyl-3 butanone-2 obtenue E : 114°/14 mm donne une semicarbazone identique à celles déjà obtenues précédemment (F : 115°-116°).

### IV. — Condensations à partir de la phényl-6 hexanone-2.

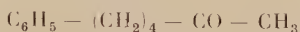
#### A. Hydroxyméthylène-1 phényl-6 hexanone-2 :



1° Généralités. — Pour étendre nos conclusions aux phénylcétone homologues de la phényl-3 propanone-2, il était nécessaire d'étudier la condensation hydroxyméthylénique sur une cétone comportant un



nombre assez élevé de  $\text{CH}_2$  entre le radical phényle et le groupe carbonyle. Nous avons choisi la phényl-6 hexanone-2 :



parce que son obtention est facile par hydrogénation de la cinnamylidène acétone (phényl-6 hexadiène-3-5 one-2) :



et que son dérivé hydroxyméthylénique peut être identifié avec le produit d'hydrogénation de l'hydroxyméthylène-1 phényl-6 hexadiène-3-5 one-2. A notre connaissance, ces dérivés hydroxyméthyléniques n'étaient pas décrits.

2° **Matières premières.** — *a)* CINNAMYLIDÈNE ACÉTONE. — A partir de 200 g d'aldéhyde cinnamique, 200 g d'acétone en milieu alcalin (50 ml de NaOH 10 p. 100) on obtient 190 g de cristaux jaune orangé ; F : 66°-67° (benzène). Rdt : 73 p. 100.

*b)* PHÉNYL-6 HEXANONE-2. — Obtenue par hydrogénation de 140 g de cinnamylidène acétone, en présence de 50 g de Ni Raney dans l'alcool. On fixe 251 d'hydrogène en 3,30 h. E : 146°/20 mm. Rdt : 90 g soit 62 p. 100.

### 3° Hydroxyméthylène-1 phényl-6 hexanone-2 :



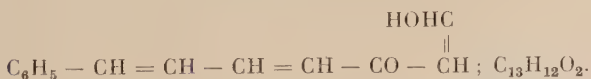
*a)* SEL DE SODIUM. — Il est préparé comme ses homologues inférieurs, par condensation de la cétone avec le formiate d'éthyle, au moyen de sodium pulvérisé, en suspension dans l'éther anhydre. Rdt : 76 g soit 80 p. 100 ; poudre fine blanc crème.

*b)* SEL DE CUIVRE. — Préparé à partir du sel de sodium ; petites aiguilles gris bleu brillant (benzène). F : 138°-139°. Rdt : 75 p. 100.

*Anal.* : Calc. p. 100 : C, 66,3 ; H, 6,38. — Tr. : C, 66,4 ; H, 6,40.

On retire des eaux mères un sel de cuivre gris fondant mal qui contient peut-être avec des impuretés les deux isomères ; mais il n'a pu être purifié.

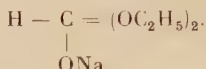
### 4° Hydroxyméthylène-1 phényl-6 hexadiène-3-5 one-2 :



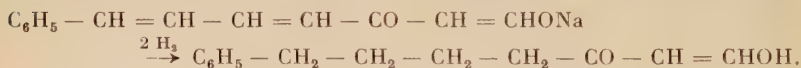
Nous n'avons pas cherché à isoler ce produit qui contient quatre doubles liaisons conjuguées et doit être particulièrement instable. La

préparation est délicate par suite de la résinification des cétones  $\alpha$ -éthyléniques, en présence d'agents alcalins. La technique utilisée peut sans doute être avantageuse pour la préparation de dérivés hydroxyméthyléniques d'autres cétones  $\alpha$ -éthyléniques.

On pulvérise 5 g de Na (0,21 at.) dans le xylène que l'on remplace ensuite par l'éther anhydre ; on ajoute 10 g (0,22 mol.) d'alcool absolu et chauffe à reflux 3 heures ; puis 20 g (0,27 mol.) de formiate d'éthyle ; le contenu du ballon se prend en une masse gélatineuse (probablement par suite de la formation du composé intermédiaire :

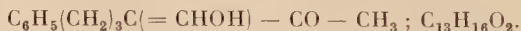


En refroidissant par la glace, on introduit lentement 20 g (0,116 mol.) de phényl-6 hexadiène-3-5 one-2 dans 200 ml d'éther. Après une nuit, le mélange versé dans l'eau glacée est extrait à l'éther ; la solution aqueuse qui contient le sel de sodium est hydrogénée en présence de catalyseur Raney, à froid, sous pression atmosphérique ; jusqu'à diminution notable de la vitesse d'absorption d'hydrogène (après 3 litres) :



Par addition d'une solution concentrée d'acétate de cuivre, un sel gris bleu précipite ; aiguilles gris bleu brillant F : 137°-138° (benzène) identiques à celles que l'on obtient à partir de l'hydroxyméthylène-1 phényl-6 hexanone-2. Les rendements de la condensation sont satisfaisants pour une telle opération : en fonction de la cétone diéthylénique 57 p. 100 si on se base sur l'hydrogène fixé, 47,6 p. 100 si on se base sur le sel de cuivre.

### B. Hydroxyméthylène-3 phényl-6 hexanone-2 :

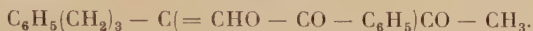


Nous l'avons obtenu par la méthode qui nous a permis de préparer des dérivés hydroxyméthyléniques-3 à partir de la phényl-3 propanone-2 et de la phényl-3 butanone-2.

1° Hydroxyméthylène-3 phényl-6 hexanone-2. — On ajoute en agitant un mélange de 88 g de phényl-6 hexanone-2 et 40 g de formiate d'éthyle, dans une solution froide de 15 g de Na dans 250 ml d'alcool absolu. Par addition d'une solution concentrée d'acétate de cuivre, le sel de cuivre précipite ; F : 120° (éther) ; vert pâle ; Rdt : 66 g ; très soluble dans le benzène, il est bien différent par ses propriétés, du dérivé isomère F : 137°-138°, décrit au chapitre précédent (le mélange des deux sels de cuivre fond au-dessous de 120°).

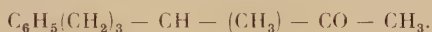
Le dérivé hydroxyméthylénique libéré par acidification de la solution sodique est une huile partiellement cristallisée, mais les cristaux s'altèrent rapidement à l'air en se liquéfiant.

## 2° Benzoxyméthylène-3 phényl-6 hexanone-2 :



11 g de chlorure de benzoyle dans 15 g de sel de cuivre dissous dans 20 g de pyridine donnent 14 g (Rdt : 71 p. 100) de cristaux incolores F : 90° (alcool).

La réduction par le nickel Raney fournit comme pour les homologues inférieurs, une cétone qui, par analogie, doit être la phényl-6 méthyl-3 hexanone-2 ; E : 145°/19 mm ; Rdt : 87 p. 100.



## V. — Condensation des cétones aliphatiques.

1° Généralités. — Nous avons essayé d'étendre à quelques cétones aliphatiques :  $\text{R} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ , les méthodes de synthèse appliquées avec succès à la préparation de deux séries de dérivés hydroxyméthyléniques de quelques méthyl cétones phénylées.

Les quelques essais que nous avons effectués sur la butanone ont confirmé les résultats des nombreux travaux publiés. Nos recherches ont porté principalement sur la méthyl-4 pentanone-2 :



à partir de laquelle nous n'avons pu isoler, quel que soit le mode de condensation utilisé, qu'un seul dérivé hydroxyméthylénique, déjà obtenu par Couturier et Vignon, et sur la méthyl nonyl cétone (undécانون-2) qui nous a fourni les deux isomères 1 et 3 isolés et purifiés sous forme de sel de cuivre et dont la structure a été démontrée par réduction des acylates énoïques.

## 2° Hydroxyméthylène-1 méthyl-4 pentanone-2.



a) CONDENSATION EN MILIEU ÉTHÉRÉ. — Couturier et Vignon ont effectué cette condensation et obtenu un sel de cuivre F : 142°-145° ; celui que nous avons obtenu à partir de la méthyl-4 pentanone, elle-même préparée par réduction catalytique de l'oxyde de mésityle

fond à 163°-164° : à partir de 40 g de méthyl-4 pentanone-2, nous avons obtenu 55 g de sel de sodium (Rdt : 90 p. 100), et 13 g de sel de sodium donnent 13,5 g de sel de cuivre gris bleu clair ; cristaux bleus assez solubles dans le benzène bouillant, peu soluble à froid, peu soluble dans l'éther ; F : 163°-164° (benzène) (12,7 g).

b) CONDENSATION EN MILIEU ALCOOLIQUE. — Par cette méthode le rendement en sel de sodium est d'environ 80 p. 100 ; celui-ci est transformé avec des rendements quantitatifs en sel de cuivre F : 164°, identique à celui obtenu par condensation dans l'éther.

3° Structure du sel de cuivre F : 164. — La synthèse de ce composé est effectuée par réduction de l'hydroxyméthylène-1 méthyl-4 pentène-3 one-2, elle-même obtenue par condensation du formiate d'amyle avec l'oxyde de mésityle (méthyl-4 pentène-3 one-2).

On verse lentement un mélange de 55 g de formiate d'amyle, 45 g d'oxyde de mésityle et 100 ml d'éther anhydre, dans 13 g de sodium finement pulvérisé recouverts de 200 ml d'éther anhydre. Le sel de sodium très hygroscopique est dissous avec précaution dans l'eau glacée ; la solution aqueuse agitée en présence de Ni en atmosphère d'hydrogène fixe 7 800 ml d'hydrogène ; par addition d'une solution saturée d'acétate de cuivre, il précipite un sel de cuivre verdâtre qui, séché à l'étuve à 40°, fond à 150° ; recristallisé successivement dans le benzène, l'éther, le benzène, il donne des cristaux brillants bleu profond F : 163°, identiques à ceux obtenus à partir de la méthyl-4 pentanone-2 (le point de fusion du mélange des deux sels n'est pas abaissé).

4° Dérivés hydroxyméthyléniques de l'undécanone-2  $C_{12}H_{22}O_2$ . —

a) CONDENSATION EN MILIEU ÉTHÉRÉ. — On introduit en 2 heures un mélange de 70 g d'undécanone, 45 g de formiate d'amyle et 100 ml d'éther anhydre, dans 11 g de sodium finement pulvérisé recouvert de 400 ml d'éther anhydre, en refroidissant par l'eau glacée. Après extraction à l'éther, la solution aqueuse du sel de sodium, neutralisée à l'acide acétique (phtaléine) et additionnée d'une solution concentrée d'acétate de cuivre, donne un précipité gris bleu pâle (77 g : Rdt : 85 p. 100) ; cristaux gris bleu F : 122° (benzène) (60 g) et F : 121° (9 g), après évaporation d'une partie du benzène. Le résidu soluble est un mélange des deux sels de cuivre isomères et de résines.

b) CONDENSATION EN MILIEU ALCOOLIQUE. — A 29 g de sodium dissous dans 400 ml de méthanol, on ajoute 90 g d'undécanone-2 et 90 g de formiate de méthyle ; après un repos de 16 heures, on ajoute à la solution concentrée tiède 30 g de formiate de méthyle ; après 20 heures, on verse dans l'eau glacée, extrait la cétone qui n'a pas réagi

à l'éther et précipite, par un excès de solution saturée d'acétate de cuivre, le dérivé cuprique ; F : 85° ; gris bleu verdâtre (95 g sec).

Par cristallisation fractionnée on sépare deux dérivés cupriques isomères : l'isomère 1, bleu, insoluble dans l'éther de pétrole, peu soluble dans l'éther, soluble dans le benzène ; l'isomère 3 gris vert pâle, faiblement soluble dans l'éther de pétrole, peu soluble dans l'éther, soluble dans le benzène ; cet isomère est plus soluble que l'isomère 1. La séparation est délicate ; le meilleur résultat est obtenu par extraction au Soxhlet du produit brut et sec d'abord 36 heures à l'éther de pétrole léger qui entraîne la majeure partie de l'isomère 3, puis 2 heures à l'éther anhydre qui entraîne un mélange des deux isomères. Le résidu est un sel de cuivre bleu F : 121°-122° à peu près pur. Dans les produits extraits on sépare par cristallisation dans l'éther, l'isomère 3, aiguilles vert pâle presque blanc F : 90°-92°. Rdt : à partir de 95 g de mélange F : 80°-85°, 30 g de sel de cuivre bleu F : 122° et 60 g de sel de cuivre vert pâle F : 92°.

*Anal.* : sel bleu : Tr. p. 100 : C, 63,45 ; H, 9,24 ; Cu, 13,4. — Calc. : C, 62,88 ; H, 9,17 ; Cu, 13,9.

**DÉRIVÉS HYDROXYMÉTHYLÉNIQUES.** — Le dérivé hydroxyméthylénique correspondant au sel de cuivre F : 122° n'a pu être isolé. A partir du sel de cuivre F : 92°, nous avons isolé un dérivé cristallisé, en agitant 40 g de sel de cuivre avec HCl au 1/3 en présence de 100 ml d'éther. E : 1) 3 g avant 110°/2 mm ; 2) 25 g de 110° à 115°/2 mm ; 3) 5 g de 115° à 190°/2-6 mm ; 4) 3 g restent dans le ballon ; la fin de la distillation est accompagnée d'une décomposition sensible.

La fraction 2), masse cireuse blanc crème est redistillée E : 96°-98°/0,8 mm ; F : 44°. C'est le dérivé hydroxyméthylénique presque incolore, à odeur forte et âcre, soluble dans les alcalis. Par addition d'acétate de cuivre, en présence de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, on obtient le sel de cuivre F : 94°-95° (éther).

Par analogie avec les résultats déjà acquis, nous pouvons dire que le sel de cuivre bleu F : 122° correspond vraisemblablement à l'hydroxyméthylène-1 et le sel de cuivre vert F : 94°-95° à l'hydroxyméthylène-3 undécane-2, ce que nous avons confirmé.

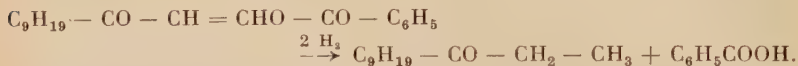
**5° Structure des dérivés obtenus.** — BENZOXYMÉTHYLÈNE-1 UNDÉCANE-2 C<sub>9</sub>H<sub>19</sub> — CO — CH = CHO — CO — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. — A la solution refroidie dans la glace de 15 g de sel de cuivre bleu F : 122° dans 20 g de pyridine, on ajoute par petites fractions, 10 g de chlorure de benzoyle. Après 3 heures à la température ambiante, on verse le mélange dans 180 ml de HCl et 120 g de glace en agitant jusqu'à décoloration du précipité. F : 52° (alcool) (16 g).





BENZOXYMÉTHYLÈNE-3 UNDÉCANONE-2  $\text{C}_8\text{H}_{17} - \overset{\text{||}}{\text{C}} - \text{CO} - \text{CH}_3$ . — Par le même procédé on obtient à partir de 9 g de dérivé hydroxyméthylénique F : 44°, 12 g de dérivé benzoylé ; cristaux incolores F : 55° (alcool). Le mélange des deux isomères fond à 42°-44°.

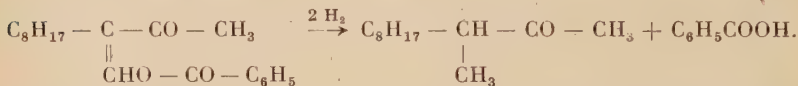
HYDROGÉNATION CATALYTIQUE. — a) *Du benzoxyméthylène-1 undécanone-2* :



12 g de benzoate F : 52° dans 150 ml d'alcool sont agités en atmosphère d'hydrogène en présence de Ni Raney. On fixe 1 650 ml d'hydrogène. Après élimination d'une partie de l'alcool, le résidu est repris par une solution diluée de potasse et la cétone entraînée à la vapeur d'eau ; E : 129°-130°/18 mm ; F : 18°-19° (6 g) ; semicarbazone F : 86°.

Pickard et Kenyon<sup>(37)</sup> ont décrit la duodécانون-3 E : 134°/18 mm ; F : 19° ; semicarbazone F : 86°.

b) *Du benzoxyméthylène-3 undécanone-2* :

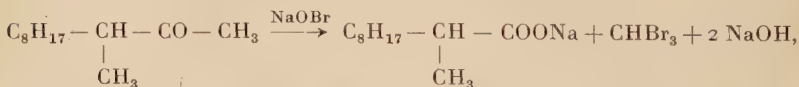


Après fixation de 1 litre d'hydrogène sur 7 g de benzoate F : 55°, on isole 3,1 g de méthyl-3 undécanone-2 E : 119°-120°/18 mm ; semicarbazone F : 69°-70°.

*Anal.* : Calc. p. 100 : N, 17,43. — Tr. : 17,51.

Cette cétone a une odeur plus forte et plus agréable que son isomère ; son point d'ébullition, inférieur de 10°, est en faveur de la ramification de la chaîne.

OXYDATION. — Les cétones méthylées comme la méthyl-3 undécanone peuvent s'oxyder en présence d'hypobromite de Na :



alors que la même réaction ne peut avoir lieu avec la duodécانون-3.

On agite 24 heures 6 g de méthyl-3 undécanone-2 avec une solution diluée alcaline d'hypobromite jusqu'à disparition de la couche huileuse surnageante ; l'excès d'hypobromite est détruit par  $\text{SO}_2$  ; E : 153°-155°/13 mm (3,5 g).  $\text{COOH}$  p. 100. Tr. : 24,3 ; Calc. : 24,1 ( $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ).

La cétone isomère ne s'oxyde pas dans ces conditions ; c'est donc bien la duodécانون-3.

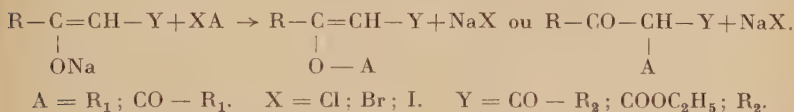
## DEUXIÈME PARTIE

RÉDUCTION CATALYTIQUE  
DES ACYLATES ÉNOLIQUES

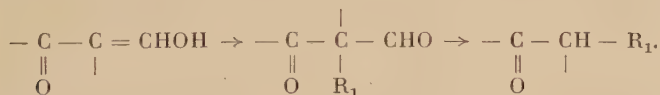
## CHAPITRE PREMIER

## Partie théorique.

Les halogénures d'alcoyle et d'acyle réagissent sur les dérivés sodés des composés carbonylés, en donnant, selon les conditions de la réaction et la nature de A et Y, des composés substitués à l'oxygène ou au carbone :



C'est Claisen qui, le premier a obtenu des dérivés O alcoylés à partir de certains  $\beta$ -céto-aldéhydes. Hémendra et Kumar <sup>(41)</sup> ont obtenu depuis des dérivés C alcoylés, ou du moins des produits de coupure de ces derniers :



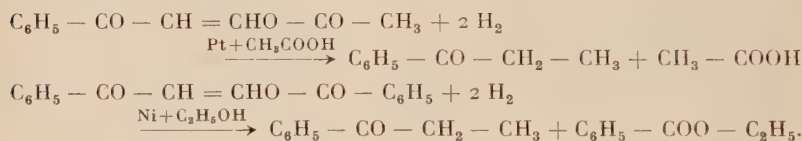
L'action des halogénures d'acyle sur les dérivés sodés des esters acétylacétiques donne un mélange en proportions variables, selon les conditions expérimentales, de dérivés O et C substitués. Le dérivé O (acylate d'énol) qui peut être prépondérant se transforme en dérivé C par chauffage en présence de catalyseurs alcalins. La proportion de dérivés O et C alcoylés ou acylés, bien que liée à l'énolisation du dérivé cétonique initial, ne peut donc servir à en déterminer l'importance.

Pour les hydroxyméthylène-cétones dont la structure a été établie par des mesures spectrales et des dosages au brome <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup> il semble que l'on obtienne uniquement des dérivés O acylés, mais certains dérivés C de faible stabilité peuvent être confondus avec des acylates énoliques.

(41) HEMENDRA et KUMAR, *J. Indian Chem. Soc.*, 1928, **5**, 609, 3031.

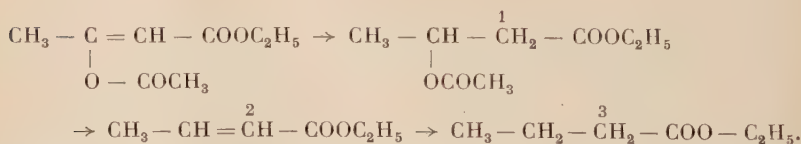
Les hydroxyméthylène-cétones, qui possèdent deux fonctions carbonylées énolisables : aldéhyde et cétone, peuvent donner avec les réactifs du carbonyle, des dérivés de l'une ou l'autre fonction ou un mélange des deux (Auwers et Hollman <sup>(19)</sup>). On devrait donc pouvoir isoler deux acylates énoliques ; en fait on n'en obtient qu'un qui doit vraisemblablement correspondre à l'acylation de la fonction aldéhyde. L'hydrogénation catalytique, qui nous a déjà servi à déterminer la position du groupe hydroxyméthylénique, permet de vérifier sur quel carbonyle est fixé le groupe acylé.

La réduction catalytique de l'acétoxyméthylène-acétophénone, en présence d'oxyde de platine, dans l'acide acétique, nous donne uniquement la propiophénone ; de même la benzoxyméthylène-acétophénone donne la propiophénone et l'acide benzoïque. En milieu alcoolique absolu, il y a estérification de l'acide :



Si la saturation de la double liaison est classique, l'élimination, au cours de l'hydrogénation, de l'acidyle, est tout à fait remarquable. Ce phénomène, observé par Rupe et Muller <sup>(17)</sup> au cours de la réduction de la benzoxyméthylène-benzylacétone, semble lié à la structure particulière de certains acylates énoliques ; il a été étudié pour la réduction de l'acétoxycrotonate d'éthyle par Roll et Adams <sup>(42)</sup> qui proposent un mécanisme en trois étapes :

- 1° fixation de deux hydrogènes sur la double liaison ;
- 2° départ du groupe acidylé et formation d'une double liaison ;
- 3° réduction de cette double liaison :

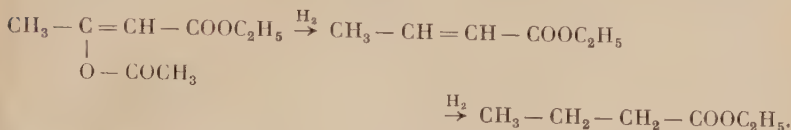


Mais ce mécanisme nous paraît peu probable, car si l'élimination de l'acidyle — 2 —, qui est en fait une déshydratation d'un alcool secondaire, est courante dans la catalyse à température élevée, elle nous semble improbable en milieu liquide à froid ; quel que soit le catalyseur employé : oxyde de platine, platine Vavon, nickel Raney, pour la réduction du  $\beta$ -acétoxycrotonate d'éthyle, nous avons isolé uniquement du butyrate d'éthyle — 3 — et pas de  $\beta$ -acétoxybutyrate

(42) L. J. ROLL et R. ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 3469.

d'éthyle — 1 —, même en faibles quantités ; et dans les mêmes conditions de milieu et de catalyseur, nous n'avons pas pu passer de 1 à 3.

On peut admettre que l'acidyle s'élimine d'abord, après fixation de deux atomes d'hydrogène sur la liaison de l'oxygène énoïque ; puis le crotonate d'éthyle intermédiairement formé est réduit en butyrate d'éthyle :



Vavon (43) a montré que l'hydrogénation catalytique des aldéhydes et des cétones nécessite un catalyseur au platine particulièrement actif et que, à côté de l'alcool primaire ou secondaire attendu, il se forme souvent une certaine proportion de carbure.

D'après Faillebin (44) si des traces de Fe, Al(OH<sub>3</sub>), Si(OH)<sub>2</sub>, favorisent la formation d'alcool, le Pt pur semble donner avec certaines cétones à peu près uniquement du carbure ; les cétones dont l'isomérisation en énoï est rapide : acétone, méthylacétone... conduisent essentiellement au propane, butane ; l'acétylacétate d'éthyle donne du butyrate d'éthyle avec un peu de β-hydroxybutyrate d'éthyle. Faillebin, en essayant d'expliquer le mécanisme de cette hydrogénation du carbonylé cétonique, conclut que l'alcool ne se forme pas intermédiairement.

Il nous semble difficile d'admettre que la forme cétonique soit réduite en carbure et la forme énoï en alcool, car ce sont les corps les plus fortement énoïsés qui donnent proportionnellement le moins d'alcool.

Koetz et Schaeffer (45, 46) proposent pour les réductions des dérivés hydroxyméthyléniques des cétones cyclaniques et terpéniques en méthylcétones, 3 mécanismes :

1° mobilité de l'hydroxyle énoïque : l'hydroxyle énoïque s'élimine avec formation d'un méthylène, hydrogéné ensuite en méthyle ;

2° déshydratation d'un alcool primaire : le carbinol d'abord formé est déshydraté en méthylène lequel est réduit en méthyle ;

3° déshydratation d'un glycol : les deux carbonyles sont réduits en glycol lequel se déshydrate en oxyde interne qui s'isomérisé en cétone (cas de l'acétylacétone-Ipatiev).

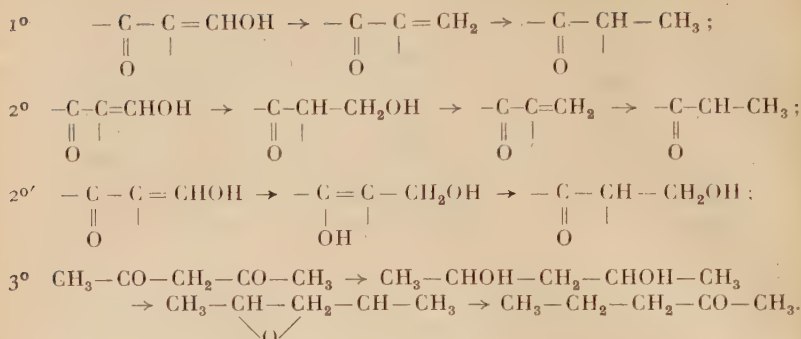
On peut considérer que l'on se trouve en présence d'un système conjugué, or on sait que le nickel Raney se comporte comme l'hydrogène naissant ; il doit donc donner l'addition en 1 — 4 sur le système conjugué, c'est-à-dire le mécanisme 20' :

(43) G. VAVON, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, **41**, 1253 ; *C. R.*, 1912, **154**, 359.

(44) M. FAILLEBIN, *Ann. Chim.*, 1925 [10], **4**, 157.

(45) A. KOETZ et E. SCHAEFFER, *J. prakt. Chem.*, 1913, **88**, 628.

(46) A. KOETZ et E. SCHAEFFER, *Ber.*, 1912, **45**, 1952.



La présence de HCl dans le catalyseur de Paal utilisé par Koetz et Schaeffer peut augmenter la mobilité de l'hydroxyle et faciliter les déshydratations, ce qui justifie le mécanisme 2° préféré par ces auteurs. Mais de même que le mécanisme 3°, il nous paraît peu probable à la température de la catalyse.

Le mécanisme 1°, qui nous paraît mieux représenter la réduction des composés carbonylés en carbure, par le Pt pur à froid, suppose que l'adsorption du composé carbonylé sur le platine, augmente la mobilité de l'hydroxyle énolique, qui s'élimine au début de l'hydrogénation.

Pour appuyer ce point de vue, nous avons étudié l'hydrogénation de l'acétylacétate d'éthyle et de sa forme énolique par un oxyde de Pt pur à température constante.

La réduction d'un ester enrichi en énol donne uniquement du butyrate d'éthyle.

La salification des énols par les ions métalliques semble avoir pour effet de renforcer la liaison de l'oxygène énolique et du carbone fonctionnel et orienter la réduction sur le mécanisme 2°'.

## CHAPITRE II

### Partie expérimentale.

1° **Préparation des acylates énoliques.** — Les acylates énoliques, dont plusieurs exemples de préparation ont été donnés dans la première partie, s'obtiennent par action des anhydrides ou des chlorures d'acide soit :

1° sur les dérivés sodés hydroxyméthyléniques ;

2° sur les dérivés libres, ou leurs sels de cuivre, en présence de pyridine.



La première méthode utilisée par Romet <sup>(9)</sup> sur les dérivés sodés hydroxyméthyléniques de l'acétone, de la butanone et de la diéthylcétone lui a fourni des mélanges de dérivés mono et diacétylés. Il semble possible que cette méthode puisse donner en outre des mélanges de O et C acylés. Nous l'avons utilisée avec succès sur les dérivés sodés hydroxyméthyléniques provenant de la fixation du dérivé formylé sur le  $\text{CH}_3$ , en évitant toute élévation de température.

**Acétoxyméthylène-acétophénone.** — A la suspension de 41 g de sel de sodium d'hydroxyméthylène-acétophénone finement pulvérisé dans 150 ml d'éther anhydre, refroidie dans la glace, on ajoute en 2 heures, 28 g d'anhydride acétique dilués dans 50 ml d'éther; la solution lavée à l'eau, à  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  15 p. 100, à l'eau, est extraite à l'éther. F :  $70^\circ$  (éther-éther de pétrole); Rdt : 33,5 g soit 76 p. 100. Les lavages au carbonate éliminent le dérivé C acylé s'il se forme. Ce traitement serait sans effet sur les dérivés de la butyrophénone et de la propiophénone qui ne possèdent pas d'hydrogène acide.

La seconde méthode plus générale, employée par Rupe et Muller <sup>(17)</sup>, donne uniquement des dérivés énoliques.

**Acétoxyméthylène-propiophénone.** — A la solution de 40 g de dérivé hydroxyméthylénique cristallisé F :  $118^\circ$ , dans 40 g de pyridine anhydre, on ajoute 45 g d'anhydride acétique; après 3 heures on verse sur  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 p. 100, glacé en présence d'éther, puis lave à  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 p. 100 et à  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  15 p. 100; F :  $55^\circ$ ; Rdt : 45,5 g soit 90 p. 100.

**Acétoxyméthylène-butyrophénone.** — Préparé comme le précédent, il ne cristallise pas; E :  $147^\circ$ - $149^\circ/4$  mm; Rdt : 70 p. 100.

**Benzoxyméthylène-propiophénone.** — Obtenu comme le dérivé acétylé, en ajoutant le chlorure de benzoyle dans la solution refroidie dans la glace.

**2° Hydrogénation catalytique des acylates énoliques.** — En présence de Ni Raney ou de noir de Pt, l'adsorption d'hydrogène est rapide.

**1° Acétoxyméthylène-acétophénone.** — RÉDUCTION EN PRÉSENCE DE NI RANEY. — L'acide acétique formé au cours de l'hydrogénation diminue l'activité du catalyseur; c'est pourquoi nous avons opéré au sein de l'alcool qui estérifie en partie l'acide.

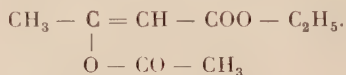
14 g d'acétoxyméthylène-acétophénone dans l'alcool avec 15 g de Ni absorbent 2 100 ml d'hydrogène en 1 heure; on arrête après fixation

de 3 400 ml (5 heures). On obtient 4,9 g de propiophénone E : 106°/18 mm et 2 g E : 164°-170°/17 mm (non étudiés) qui contiennent outre la matière première des produits de réduction incomplète.

**RÉDUCTION EN PRÉSENCE DE NOIR DE PLATINE.** — 14 g d'acétoxy-méthylène-acétophénone dissous dans 50 ml d'éther avec 0,45 g de Pt Adams absorbent 2 500 ml d'hydrogène en 1 heure ; on arrête après fixation de 2 600 ml (théorie 3 300 ml). On obtient 6 g de propiophénone E : 98°-99°/15 mm. Sa semicarbazone a été identifiée avec la semicarbazone de la propiophénone F : 180°.

Nous avons réduit de la même façon, l'acétoxyméthylène et la benzoxyméthylène-propionophénone et nous avons obtenu uniquement l'isobutyrophénone.

### 2° Réduction de l'acétoxycrotonate d'éthyle :



10 g d'acétoxycrotonate d'éthyle E : 103°-104°/12 mm, dans l'éther, fixent en présence de Ni Raney, 2 500 ml d'hydrogène et donnent uniquement du butyrate d'éthyle.

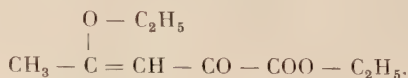
Il en est de même, en réduisant l'acétoxycrotonate d'éthyle, en présence de noir de platine, sans solvant (comme dans le cas de la réduction de l'ester acétylacétique) ; la vitesse d'hydrogénation croît d'une façon continue, de 220 ml en 10 minutes, elle passe à 290 ml après 2 heures pour un essai effectué sur 11 g.

**ESSAI D'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DE L'ACÉTOXYBUTYRATE D'ÉTHYLE.** — a) *β-hydroxybutyrate d'éthyle.* — Obtenu par réduction de l'ester acétylacétique dans un autoclave inox, en présence de Ni Raney à 70°. On obtient 25 g E : 85°-86°/21 mm (ne colorant pas  $\text{FeCl}_3$ ).

b) *β-acétoxybutyrate d'éthyle.* — Par acétylation avec l'anhydride acétique, dans la pyridine, de l'hydroxybutyrate d'éthyle. E : 85°-90°/5 mm.

c) Nous n'avons pu réduire le *β*-hydroxybutyrate d'éthyle ni par le Ni ni par le noir de Pt à froid.

### 3° Réduction de l'éthoxycrotonate d'éthyle :



a) *Par le platine.* — Dans l'éther à froid, nous n'avons rien obtenu ; très difficile dans l'acide acétique, elle conduit à des mélanges : 1,5 g

de butyrate d'éthyle, 2 g E :  $72^{\circ}$ - $78^{\circ}$ /14 mm et 1,5 g de résidu à partir de 11 g.

b) *Par le nickel Raney.* — Très lente dans l'alcool à froid ; elle croît par additions successives de 0,5, 0,3 et 0,5 ml de NaOH N, à un mélange de 16 g d'éthoxycrotonate d'éthyle, 60 ml d'alcool, 6 g de bouillie de Ni ; on fixe 2 210 ml en 4,30 h. Après acidification on isole 13 g E :  $176^{\circ}$ - $177^{\circ}$  de  $\beta$ -éthoxybutyrate d'éthyle :  $\text{CH}_3 - \underset{\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{C}_2\text{H}_5$ .

*Anal.* : Calc. pour  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$  : p. 100 : C, 60 ; H, 10. — Tr. : C, 61,1-60,8 ; H, 10,22-10,45.

**3° Hydrogénation catalytique de l'acétylacétate d'éthyle par les catalyseurs au platine.** — Vavon et Faillebin <sup>(44)</sup> ont constaté que cette réduction donnait toujours une certaine quantité de butyrate d'éthyle.

La vitesse de fixation assez grande au début de la réduction de l'ester à 7 p. 100 d'énol correspond à la formation de butyrate d'éthyle ; chaque fois que nous avons arrêté l'opération à son début nous n'avons isolé que du butyrate d'éthyle.

**1° Ester à 7 p. 100 d'énol.** — Pour 20 g d'acétylacétate d'éthyle pur à l'équilibre et 0,2 g d'oxyde de platine, la vitesse d'absorption d'hydrogène passe par un maximum (150 ml en 10 minutes) pour ralentir vers la fin (à partir de 800 ml, 120 ml en 10 minutes) puis d'une façon continue jusqu'à l'arrêt de l'opération : 11 en 1,20 h, 21 en 2,30 h, 31 en 6 heures. Nous avons fixé 3 015 ml au lieu de 3 460 ml pour la fixation d'un  $\text{H}_2$  et 6 920 ml pour la réduction complète en butyrate d'éthyle. On isole 3,3 g de butyrate d'éthyle (nécessitant en tenant compte des pertes, 1 400 ml d' $\text{H}_2$ ) ; il y a donc formation d'une quantité notable de  $\beta$ -hydroxybutyrate d'éthyle.

**2° Préparation d'un ester riche en énol** (Décombe <sup>(47)</sup>). — En distillant l'acétylacétate d'éthyle pur, dans un appareil entièrement en pyrex (colonne et déflegmateur), en présence de copeaux de Mg, sous 15-20 mm, on obtient des mélanges contenant de 75 à 90 p. 100 d'énol. Le titre est évalué par la variation de l'indice de réfraction (Abbé) entre la première lecture, dès l'introduction de l'ester dans la cuve et la seconde lecture après 20 minutes.

Exemple :  $n_1 = 1,4412$  ;  $n_2 = 1,4195$  ;  $\Delta_n = 0,0217$ . Ce  $\Delta_n$  qui sort des valeurs données par K. H. Meyer <sup>(15)</sup> correspond à un titre de 90 p. 100 en énol.

<sup>(47)</sup> J. DÉCOMBE, *Ann. Chim.*, 1932 [10], **18**, 183.

3° Réduction d'un ester enrichi en émol. — Effectuée dans un tube pyrex à double enveloppe, refroidi par un courant d'eau ; le titre de l'émol en présence de platine ne varie pas plus de 10 p. 100 en 20 heures.

0,2 g d'oxyde de platine sont agités en présence de 7 g d'ester  $\Delta_n = 0,021$  ; la vitesse d'absorption d'hydrogène faible pendant 15 minutes (réduction de l'oxyde) est plus régulière que dans le cas de l'ester à l'équilibre : premier litre en 1,25 h ; second litre en 2 heures ; on fixe ainsi 2 400 ml en 3,30 h, quantité à peu près théorique. On obtient 5 g de butyrate d'éthyle E : 118°-120°.

## TROISIÈME PARTIE

# CYCLISATION DE QUELQUES DÉRIVÉS ARYLAMINÉS D'HYDROXYMÉTHYLÈNE CÉTONES AROMATIQUES EN QUINOLÉINES

## CHAPITRE PREMIER

### Partie théorique.

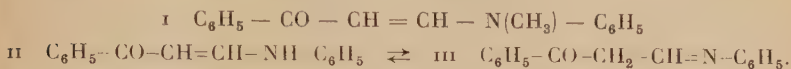
1° Structure des anilino-méthylène-cétones. — Les hydroxy-méthylène-cétones dont la structure a déjà été précisée par l'étude des dérivés O acylés et de leurs produits de réduction, réagissent avec les hydrazines de façon complexe, en conduisant à des pyrazols isomères (Auwers et Hollmann <sup>(19)</sup>). Claisen et Fischer <sup>(23)</sup> ont préparé par action des bases aromatiques primaires et secondaires, des dérivés caractéristiques de l'hydroxyméthylène-acétophénone.

Nous avons étudié particulièrement les dérivés arylaminés hydroxy-méthyléniques, obtenus avec des rendements pratiquement quantitatifs, à partir de l'acétophénone, la butyrophénone et la propiophénone ; dans tous les cas, nous avons isolé à partir d'un même dérivé hydroxy-méthylénique, un seul dérivé aniliné, toluidiné, etc., qui peut servir de point de départ à une étude de structure.

Nous admettons, comme Claisen, que le reste arylaminé est fixé sur le carbonyle aldéhydrique, étant donné la réactivité particulière du groupe hydroxyméthylène.

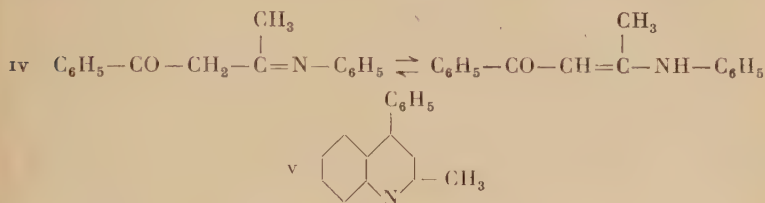
La méthylaniline donne la méthylanilino-méthylène-acétophénone (1)

et l'aniline, l'anilinométhylène-acétophénone qui peut être représentée par deux formes tautomères : anilino cétone (II) et anile (III).



Il n'est pas possible de choisir entre les formes II et III ; rien ne permet de penser que les dérivés des bases primaires puissent avoir une structure analogue aux dérivés des bases secondaires.

**2° Cyclisations des dérivés arylamines.** — L'anilinométhylène-acétophénone II ou III ne diffère du dérivé phényliminé de la benzoyl-acétone IV que par la substitution d'un méthyle à un hydrogène aldéhydique :



Beyer <sup>(21)</sup> a cyclisé le dérivé IV en méthyl-2 phényl-4 quinoléine V, par action de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré ; Combes <sup>(20)</sup> a déshydraté en méthyl quinoléine le dérivé phényliminé de l'acétylacétone de la même façon ; Knorr <sup>(48)</sup> et Courad et Limpach <sup>(49)</sup> ont cyclisé des dérivés phényliminés et des anilides d'esters cétoniques en hydroxyquinoléines ; on devrait donc pouvoir obtenir la phényl-4 quinoléine à partir de l'anilino-méthylène acétophénone. Cependant, par action de l'acide sulfurique concentré, Claisen et Beyer n'ont pu cycliser la para-toluidino méthylène acétophénone, ni Romet l'anilinométhylène butanone.

Romet <sup>(9)</sup> en cyclisant les dérivés anilines hydroxyméthyléniques de l'acétone, de la butanone et de la diéthylcétone, en présence de ZnCl<sub>2</sub> anhydre, soit en milieu hétérogène à 180°, soit dans l'alcool amylique à ébullition, a obtenu, avec de faibles rendements, des quinoléines isomères de celles attendues. Ainsi l'anilinométhylène diéthylcétone (1) devrait conduire à la méthyl-3 éthyl-4 quinoléine (2) au lieu de l'éthyl-2 méthyl-3 quinoléine (3) qui a été caractérisée. Tout se passe comme si l'anilino-cétone avait la forme (4) ou (4').

<sup>(48)</sup> L. KNORR, *Ber.*, 1884, **17**, 540 ; *Lieb. Ann. Chem.*, 1886, **236**, 70 ; 1888, **245**, 357.

<sup>(49)</sup> M. CONRAD et L. LIMPACH, *Ber.*, 1887, **20**, 944, 948.

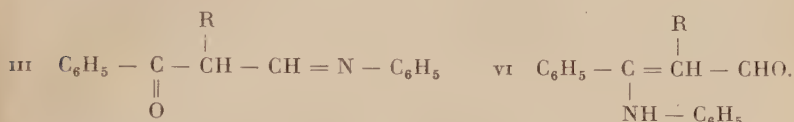




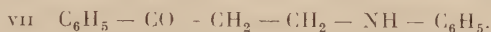
### 3° Cyclisations des anilinométhylène-cétones aromatiques.

— Nous n'avons pas pu cycliser l'anilinométhylène-acétophénone ni par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré ni par  $\text{ZnCl}_2$ , en suivant la technique de Romet ; mais par chauffage dans l'aniline en présence de chlorure de zinc ou de chlorhydrate d'aniline, nous avons obtenu comme Romet, non pas la 4- mais la 2-phényl quinoléine.

Nous avons cyclisé de même, l'anilinométhylène-butyrophénone en phényl-2 éthyl-3 quinoléine et l'anilinométhylène-propionophénone en phényl-2 méthyl-3 quinoléine. Tout se passe comme si les dérivés anilines avaient la structure vi et non la structure iii.



La transposition du phényle au cours de la cyclisation semble difficilement compatible avec la synthèse de la phényl-4 quinoléine effectuée par Kenner et Statham <sup>(50)</sup> à partir de l'anilino-cétone saturée :

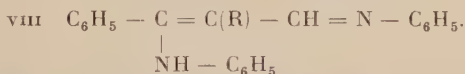


Nous avons identifié les quinoléines obtenues en faisant la synthèse de la phényl-2 quinoléine et de la phényl-2 éthyl-3 quinoléine. Nous avons constaté que :

1° les cyclisations sont favorisées par la présence d'aniline ou de sels d'aniline ;

2° la présence de  $\text{HCl}$  ou  $\text{ZnCl}_2$  est indispensable.

On peut expliquer la structure des quinoléines obtenues par la formation intermédiaire d'un produit transposé vi ou dianiliné viii, favorisée par la présence d'aniline et de  $\text{HCl}$ .



Des composés analogues intermédiaires ont été proposés dans les réactions de Doebner et Miller <sup>(25)</sup> et de Blaise et Maire <sup>(26)</sup>.

Nous avons effectué la synthèse de la phényl-2 quinoléine à partir de l'aldéhyde cinnamique par la réaction de Doebner et Miller. On sait que l'aldéhyde cinnamique donne aisément en milieu neutre, la base de Schiff ix dont on peut rapprocher la formule de celle de l' $\alpha$ -anilinométhylène-acétophénone iii' :

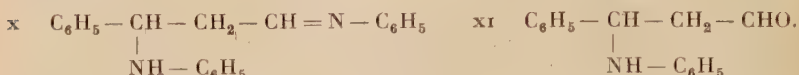


Il est établi d'après les travaux de Blaise et Maire <sup>(26)</sup> et de J. Jacques <sup>(51)</sup>

<sup>(50)</sup> J. KENNER et Sydney STATHAM, *J. Chem. Soc.*, 1935, **158**, 299.

<sup>(51)</sup> J. JACQUES, *Ann. Chim.*, 1945, **20**, 322.

que l'aniline se fixe sur la double liaison et conduit aux composés x et xi :



qui ne diffèrent de viii et vi que par un degré de saturation plus élevé. Il semble donc que la présence de la double liaison supplémentaire dans iii empêche la formation de la phényl-4 quinoléine attendue, soit en augmentant la stabilité de l'édifice moléculaire, soit tout simplement parce que la forme céto-anile iii' est prépondérante sur la forme anilinoécétone éthylénique. Ce dernier argument est appuyé sur les remarques suivantes.

Dans les cyclisations de Doebner et Miller et de Blaise et Maire, il y a un hydrogène libre sur l'azote qui semble nécessaire à la cyclisation, et les dérivés anilines de  $\beta$ -dicétones cyclisés si facilement par Combes et Beyer possèdent des doubles liaisons iminées particulièrement mobiles.

J. Jacques a montré que s'il existe sur un composé, à la fois une aniline iminée (fixée sur un aldéhyde) et une aniline non iminée, c'est cette dernière qui participe à la cyclisation.

En conclusion, nous pensons que la difficulté de la cyclisation directe (sans modification de structure) des dérivés anilines hydroxyméthyléniques justifie un rapprochement avec les condensations de Doebner et Miller. L'existence d'un hydrogène libre sur l'azote de l'aniline qui permet le passage à la forme quinonique du noyau actif de la cyclisation semble nécessaire à la cyclisation. Il semble que les difficultés de cyclisation apportent un argument supplémentaire sur l'importance de la structure céto-anile iv des dérivés anilines hydroxyméthyléniques.

Cependant, étant donné les conditions particulièrement brutales que nous avons dû utiliser, il est peut-être préférable de ne pas trop s'étendre sur le mécanisme et sur les intermédiaires de la réaction.

## CHAPITRE II

### Partie expérimentale.

#### 1° Préparation des dérivés arylaminés hydroxyméthyléniques.

— Ces dérivés sont presque tous décrits dans la littérature ; on les prépare soit par action d'une amine primaire ou secondaire sur le dérivé libre, soit par action du chlorhydrate de la base sur le sel de Na en milieu aqueux ou hydro-alcoolique, soit par action de la base sur le sel de Na en présence d'acide acétique. Ce sont des corps cristallisés, généralement jaunes et assez stables.

**1°  $\alpha$ -Anilinométhylène-acétophénone.** — Préparé par Claisen et Fischer. Nous l'avons obtenu par action du chlorhydrate d'aniline sur le sel de Na, avec un rendement de 83 p. 100 (calculé à partir du sel de Na brut, ce qui donne une indication de la pureté de celui-ci). Solide jaune, très soluble à chaud dans le benzène, un peu moins dans l'alcool, peu dans l'éther; F : 140°.

Les dérivés *o*-, *m*-, *p*-, toluidinés préparés de la même façon, fondent respectivement à 163°, 182° et 163°.

**2°  $\alpha$ -Méthylanilinométhylène-acétophénone.** — Préparé en solution hydroalcoolique, par action d'acide acétique sur le mélange méthylaniline-solution de sel de Na. F : 103° (comme Claisen et Fischer).

**3°  $\alpha$ -Anilinométhylène-propionophénone.** — 10 g de benzoxy-méthylène propionophénone chauffés en présence de 10 g d'aniline, fournissent un mélange de benzanilide et de dérivé aniliné que l'on sépare par cristallisations successives (alcool, benzène, benzène-ligroïne) ou par chromatographie sur alumine : la benzanilide est extraite dans les mélanges éther de pétrole benzène, le dérivé aniliné dans le benzène, F : 141° (alcool); il est identique au produit obtenu par action de l'aniline sur le dérivé hydroxyméthylénique libre.

**2° Action de l'acide sulfurique sur l' $\alpha$ -anilinométhylène-acétophénone.** — 1° **Produit d'addition.** — Il s'obtient facilement même avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 p. 100 en volume, mais l'action de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré est plus complète.

Une solution de 19 g d' $\alpha$ -anilinométhylène-acétophénone dans 50 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, chauffée 1/4 d'heure au bain-marie, puis versée sur la glace, donne 26 g de précipité qui, après extraction à l'éther au Soxhlet, est amorphe, jaune vif, insoluble dans l'éther et le benzène, peu soluble dans l'eau froide (avec réaction fortement acide); il ne cristallise pas, se décompose par chauffage au-dessus de 250°.

*Anal.* : S p. 100 (Carius) : Calc. pour C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N S, 10,05. — Tr. : 10,04.

**2° Sels.** — Cet acide donne facilement avec NaOH ou KOH 15 p. 100. des sels alcalins qui, séchés et purifiés par extraction à l'éther sont cristallisés dans l'eau bouillante.

a) le sel de Na contient environ 1 mol. d'eau de cristallisation qui ne s'élimine pas complètement par séchage à l'étuve :

*Anal.* : Na p. 100 : Calc. pour C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>NS Na, 7,07. — Tr. : 6,8.

b) le sel de K est plus facile à purifier ; après le traitement indiqué, il est presque blanc ; il perd son eau de cristallisation par séchage 2 heures à 120°.

*Anal.* : K p. 100 : Calc. pour  $C_{15}H_{12}O_4NS$  K, 11,4. — Tr. : 11,0. S p. 100 : Calc. : 9,38. — Tr. : 9,35.

3° **Hydrolyse chlorhydrique.** — 2 g de sel de K sont chauffés à reflux 5 heures avec 15 ml de HCl 50 p. 100 ; on obtient 0,5 g de belles aiguilles incolores, infusibles, insolubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, solubles dans l'eau chaude dans laquelle elles cristallisent ; elles perdent facilement l'eau de cristallisation sous vide sulfurique ou à l'étuve. Ce produit qui est acide est titré alcalimétriquement.

Calc. pour  $C_6H_7O_3NS$  : P. M., 173 ; tr. : 173,4. Calc. p. 100 : N, 8,09 ; tr. : 8,2. Calc. : S, 18,4 ; tr. : 18,2 ;  $H_2O$  de cristallisation. Calc. pour  $C_6H_7O_3NS + H_2O$  : 9,4 ; tr. : 9,5.

Toutes ces propriétés et ces résultats nous permettent de penser que nous avons obtenu l'acide *p*-sulfanilique :  $C_6H_7O_3NS$ .

A côté de l'acide sulfanilique, nous avons caractérisé dans l'extrait étheré des eaux d'hydrolyse acide, 0,5 g d'acétophénone identifiée par sa semicarbazone F : 201°.

4° **Structure.** — Le produit obtenu doit donc correspondre à la formule :  $C_6H_5 - CO - CH = CH - NH - C_6H_4(SO_3K)$  *p*. Il se peut aussi que ce soit un acide sulfonamique qui se transpose ultérieurement en acide sulfonique. Le (*p*-toluidinométhylène) acétophénone donne avec  $H_2SO_4$  un produit d'addition instable et non salifiable (par les alcalis on régénère la matière première), le dérivé *m*-toluidiné donne par contre, un dérivé acide salifiable, très stable, mais par hydrolyse, on obtient de l'acétophénone et des résines, sans acide sulfanilique. La méthylanilinométhylène acétophénone ne donne pas non plus de produit d'addition avec l'acide sulfurique concentré, mais le composé est hydrolysé et on obtient de l'acétophénone et des résines à côté de méthylaniline.

Tous les essais que nous avons effectués pour cycliser ce dérivé sulfoné n'ont pas abouti.

3° **Cyclisation de l'anilinométhylène-acétophénone.** — 1° Condensation du dérivé sodé de l'hydroxyméthylène-acétophénone avec l'aniline. —

a) **ESSAI SANS CATALYSEUR.** — On chauffe 3 heures à reflux en agitant, 15 g de dérivé sodé et 50 g d'aniline sèche ; après distillation de la majeure partie de l'aniline et addition d'éther, le produit traité par  $H_2SO_4$  10 p. 100 est de l'acide benzoïque. Dans les



solutions étherées, après élimination de l'éther et de l'aniline sous vide, il reste un résidu brun soluble dans l'alcool et l'éther E : 180°/20 mm qui cristallise F : 160° ; c'est le benzanilide.

Cet essai ne permet pas de conclure à la formation du dérivé aniliné.

b) ESSAI EN PRÉSENCE DE  $\text{ZnCl}_2$ . — On introduit en 3 heures, dans un mélange de 40 g de dérivé sodé et 200 g d'aniline chauffé à 190°, 30 g de  $\text{ZnCl}_2$  fondu et concassé ; chaque addition produit une vive réaction. Après distillation de l'eau et de l'aniline, le mélange pâteux est repris par une solution de KOH. E : 170°-185°/2 mm ; se prend en masse (15 g). Une partie soluble dans l'éther, recristallisée dans l'éther de pétrole fond à 84°-85°. La fraction insoluble dans l'éther fond à 138°-139° : c'est un chlorozincate ; après décomposition par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et alcalinisation de la solution acide, il donne le même produit F : 84°-85° ; avec l'acide picrique il donne un picrate F : 185°. Rdt : 23,8 g de picrate ce qui correspond à 12,3 g de base soit 25 p. 100.

2° Cyclisation du dérivé aniliné proprement dit. — A 15 g d' $\alpha$ -anilino-méthylène acétophénone et 80 g d'aniline chauffés à 180°, on ajoute 1 g de  $\text{ZnCl}_2$  ; il se produit une vive ébullition ; on chauffe encore 4 heures à 200°-210° pour éliminer l'eau formée et une partie de l'aniline ; après distillation sous vide de l'aniline, il reste une huile rougeâtre, d'odeur basique douce, caractéristique : c'est la phényl-2 quinoléine. La masse traitée par 50 ml de NaOH 40 p. 100 se fige en grumeaux ; l'entraînement à la vapeur d'eau s'avérant difficile, on extrait à l'éther ; après élimination du solvant, on transforme l'huile en picrate. Rdt : 7.8 g. F : 184°-185° soit 23 p. 100 en phényl-2 quinoléine.

3° Synthèse de la phényl-2 quinoléine  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}$ . — Préparée par la méthode de Doebner et Miller <sup>(25)</sup> : 60 g d'aldéhyde cinnamique, 40 g d'aniline et 40 g de HCl fumant sont chauffés 2 heures à 140°-160°, puis 1 heure à 200° (le mélange mousse abondamment). Après refroidissement, on ajoute 200 ml de HCl 10 p. 100 et chauffe à reflux ; après alcalinisation et extraction à l'éther, l'huile restante bout à 200°-240°/20 mm et cristallise partiellement. La quinoléine, traitée à l'anhydride acétique, reprise par HCl, reprécipitée par KOH, cristallise dans l'alcool F : 85°, picrate F : 185°, identiques aux produits obtenus par cyclisation de l'anilino-méthylène acétophénone.

4° Cyclisation de l'anilino-méthylène-butyrophénone. — 1° Condensation de l'anilino-méthylène-butyrophénone par le chlorhydrate d'aniline et l'aniline. — On chauffe à reflux 10 g d'anilino-méthylène-butyrophénone (0,04 mol.) 5 g de chlorhydrate d'aniline (0,038 mol.) et 20 g d'aniline. Il se dégage une base volatile (probablement  $\text{NH}_3$ ). Après

refroidissement et addition de KOH 50 p. 100, l'huile extraite bout à 190°/12 mm, cristallise en partie et donne 6 g de picrate F : 170°-176° ce qui correspond à un rendement de 38 p. 100.

2° **Condensation à partir du dérivé libre.** — Il n'est pas nécessaire d'isoler le dérivé aniliné : le meilleur résultat a été obtenu par chauffage avec le chlorure de zinc-aniline.

6 g d'hydroxyméthylène butyrophénone cristallisé et 15 g de chlorure de zinc-aniline sont mélangés en solution alcoolique ; après avoir éliminé le solvant, on chauffe 2 heures à 200° ; la masse est reprise par KOH, puis extraite à l'éther ; E : 180°-200°/12 mm (3,8 g) transformée en picrate (6,3 g) F : 170°. Rendement de la cyclisation 40 p. 100.

3° **Étude du picrate et de la base obtenus.** — La décomposition par les alcalis des picrates obtenus par l'une ou l'autre méthode conduit à une seule base F : 62° ; on constate la même odeur ammoniacale que celle observée dans la condensation de l'anilinométhylène-butyrophénone, phénomène qui reste inexpliqué. La base obtenue F : 62° (alcool) (cristaux incolores) donne un picrate F : 162° ; elle a été identifiée avec la phényl-2 éthyl-3 quinoléine de synthèse.

*Anal.* : Calc. pour  $C_{23}H_{18}O_7N_4$  : N p. 100 : 12,1. — Tr. : 11,9.

Iodométhylate F : 260°. — Calc. pour  $C_{18}H_{18}NI$  : I p. 100 (Carius) : 33,8. — Tr. : 33,7.

5° **Synthèse de la phényl-2 éthyl-3 quinoléine**  $C_{17}H_{15}N$ . — Non décrite à notre connaissance, nous l'avons préparée à partir de l'aldéhyde  $\alpha$ -éthyl cinnamique.

1° **Aldéhyde  $\alpha$ -éthyl cinnamique.** — 86 g d'aldéhyde benzoïque, 59 g d'aldéhyde butylique dans 600 ml d'alcool à 60 p. 100 et 5 g de NaOH dans 50 ml d'eau, sont laissés en contact 24 heures à la température ambiante. E : 119°/9 mm. Rdt : 35,5 g.

2° **Préparation de la quinoléine.** — Nous avons opéré comme dans le cas de l'hydroxyméthylène butyrophénone et propiophénone, ce qui nous a donné de meilleurs résultats que la méthode de Doebner et Miller <sup>(25)</sup>.

20 g d'aniline, 15 g d'aldéhyde  $\alpha$ -éthyl cinnamique et 15 g de chlorhydrate d'aniline sont chauffés à reflux 2 heures à 220° ; on ajoute 70 ml de HCl au 1/3 et porte à ébullition ; la solution filtrée est alcalinisée. E : 170°-200°/4 mm purifiée par traitement à l'anhydride acétique, elle est transformée en picrate (6 g) F : 162° ; la base libérée fond à 62° (éther-éther de pétrole). Iodométhylate F : 260° (décomposition).

6° **Autres cyclisations.** — 1° Nous avons cyclisé de la même façon l' $\alpha$ -(*p*-toluidino)méthylène-acétophénone en phényl-2 méthyl-6 quinoléine, en chauffant 1,30 h à 300°, 4 g de *p*-toluidinométhylène-acétophénone, 18 g de *p*-toluidine et 10 g de  $\text{ZnCl}_2$ . Picrate (3,5 g) F : 208° ; base libérée F : 68°.

2° L'anilinométhylène-propionophénone ou le dérivé hydroxyméthylénique libre conduisent à la phényl-2 méthyl-3 quinoléine. Picrate F : 200° ; base libérée F : 52°.

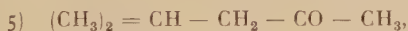
Les constantes de ces deux quinoléines correspondent à celles données par Braun<sup>(52)</sup>.

## CONCLUSIONS

Dans le présent travail, nous avons montré qu'il était possible d'obtenir avec de bons rendements les deux séries de dérivés hydroxyméthyléniques pour les cétones méthylées :

- 1)  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$  ;      2)  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$  ;  
 3)  $\text{C}_6\text{H}_5 - (\text{CH}_2)_4\text{CO} - \text{CH}_3$  ;      4)  $n - \text{C}_9\text{H}_{19}\text{CO} - \text{CH}_3$ .

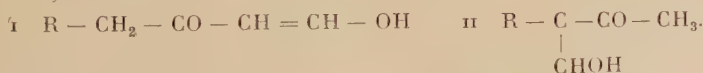
Nous n'avons pu isoler qu'un dérivé hydroxyméthylénique de la cétone 5) :



de structure :



D'une manière générale, par condensation dans l'éther, le benzène... (solvants peu ionisants et faiblement polaires, en présence de sodium pulvérisé, nous avons obtenu les dérivés hydroxyméthyléniques de structure I, par condensation sur le méthyle  $\text{CH}_3$ . En opérant dans l'alcool (solvant ionique et polaire) nous avons obtenu (sauf dans le cas de 5) le dérivé hydroxyméthylénique ramifié II, par condensation sur le méthylène  $= \text{CH}_2$  :



Ce fait n'avait pas été étudié à notre connaissance.

Il est facile de différencier les isomères I et II. Les dérivés I sont instables à l'état libre, en général indistillables et incristallisables ; leurs sels de cuivre sont bleus. Les dérivés II sont relativement stables à l'état libre ; ils sont en général distillables et cristallisés ; ils donnent

(52) J. V. BRAUN, *Ber.*, 1927, **60**, 1255.

des sels de cuivre verts qui sont plus solubles que les isomères bleus dans le benzène et les solvants non hydroxylés.

Si dans le cas des cétones 3 et 4, possédant une chaîne aliphatique longue, la différenciation des deux modes de préparation est moins nette, on peut dire toutefois que dans les solvants non polaires et en présence de sodium pulvérisé, on obtient à peu près uniquement l'isomère I ; dans l'alcool on obtient à la fois les composés I et II, mais l'isomère II prédomine. Les propriétés polaires et les propriétés de solvation semblent intervenir dans ce phénomène d'orientation de la condensation.

Dans le cadre du mécanisme classique de la condensation de Claisen, nous avons essayé de discuter des causes de ce phénomène ; mais il nous manque encore trop de données pour pouvoir conclure.

Il est à rappeler que Rupe et Muller ont déjà étudié la formylation dans les solvants non polaires de la benzylacétone 2). Nous avons montré que les structures qu'ils ont proposées pour les produits formés étaient erronées ; de même que celle du « soi-disant acétyl indène » qui n'était en fait que le 1,3,5-tribenzylacétylbenzène.

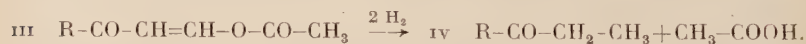
Dans le but de prouver la structure des dérivés hydroxyméthyléniques étudiés :

1° Nous avons préparé les dérivés hydroxyméthyléniques des cétones  $\alpha$ -éthyléniques :



Ces dérivés difficiles à isoler et purifier, nous ont permis après réduction de caractériser certains dérivés correspondants obtenus à partir des cétones saturées : 2) et 3).

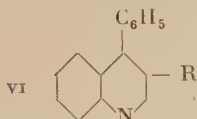
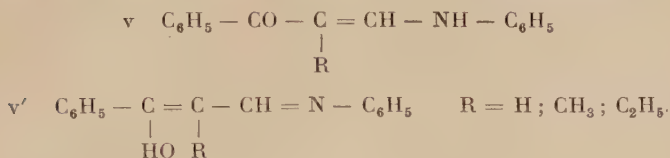
2° Nous avons utilisé en outre, d'une manière systématique, la réduction des acylates énoïques III, en présence de Ni Raney, d'oxyde de platine, ou de noir de platine. On obtient en effet dans ce cas des cétones IV qu'il est facile d'identifier avec des produits de synthèse.



Le mécanisme de cette hydrogénation a été discuté et rapproché de l'hydrogénation du carbonyle  $\text{C=O}$  en méthylène  $\text{CH}_2$ , par les catalyseurs au platine. Nous avons à cette occasion, repris l'hydrogénation de l'ester acétylacétique et de sa forme énoïque, en essayant de limiter les réactions accessoires. La réduction de la forme énoïque donne uniquement du butyrate d'éthyle. Nous pensons que l'élimination de l'acidyle se fait par hydrogénation, qu'elle précède la réduction de la double liaison énoïque et que par un mécanisme analogue la forme énoïque est responsable de la réduction des cétones en carbures.

3° L'étude des produits de cyclisation de certains dérivés azotés de composés  $\beta$ -dicarboxylés a permis dans plusieurs cas de préciser la

structure de ces composés. Nous avons étudié dans cet esprit la cyclisation des  $\alpha$ -anilinométhylènes cétones v et v' en quinoléines :

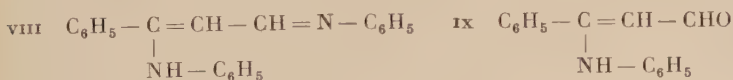


Nous avons montré que cette cyclisation ne pouvait pas être réalisée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré, qui donne des résultats intéressants dans les cas voisins (Combes et Meyer). Par chauffage au-dessus de  $180^\circ$ , dans l'aniline, en présence d'acide chlorhydrique ou de chlorure de zinc, nous avons obtenu la quinoléine vii isomère de vi.

Nous avons cyclisé les dérivés anilines de l'hydroxyméthylène-acétophénone, propiophénone, butyrophénone; et nous avons obtenu les quinoléines vii dans lesquelles  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

La structure anormale de la quinoléine obtenue (correspondant à la structure des quinoléines obtenues par Romet à partir des dérivés anilines hydroxyméthyléniques aliphatiques) ne peut être expliquée par une transposition du phényle.

Tout se passe comme si l'aniline se fixait sur le carbonyle pour donner le composé dianiliné viii ou transposé ix :



comme il est admis que l'aniline se fixe sur la double liaison de l'aldéhyde cinnamique, au cours de la synthèse de la phényl-2 quinoléine vii ( $\text{R} = \text{H}$ ) par réaction de Doebner et Miller.

Nous avons essayé d'expliquer l'impossibilité de la cyclisation de v en vi par une plus grande rigidité de l'édifice moléculaire due à la présence d'une double liaison de plus dans v, et peut-être, par la prédominance de la forme anile v', sur la forme anilino-cétone éthylénique dans la mésomérie prototropique  $\text{v} \rightleftharpoons \text{v}'$ .





# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA RÉDUCTION DE L'HÉMIPENTOXYDE DE VANADIUM $V_2O_5$ (\*)

Par JACQUES DÉDUIT

## INTRODUCTION

Bien que découvert en 1801, il fallut attendre 1869 pour que Roscoe <sup>(1)</sup> prépare réellement une petite quantité de vanadium métallique par réduction en présence d'hydrogène du dichlorure de vanadium. Cinquante huit ans s'écoulèrent encore avant que J. W. Marden et M. N. Rich <sup>(2)</sup> réussissent la préparation d'un lingot de vanadium ductile par calciothermie de l'hémipentoxyde de vanadium.

Notre travail se propose d'étudier le mécanisme de réduction de l'hémipentoxyde de vanadium  $V_2O_5$  par divers réducteurs. Il se divise en quatre parties :

1<sup>o</sup> réduction par l'hydruure de calcium. Meerson, Kats et Khokhlova <sup>(3)</sup> étudièrent une série d'oxydes réfractaires,  $TiO_2$ ,  $V_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ , en présence d'hydruure de calcium en vue de l'obtention du métal. Il ne s'agit là que d'une étude de série qui laisse entier le problème posé ;

2<sup>o</sup> réduction par le binaire calcium-aluminium,  $CaAl_2$ , qui nous conduit à la formation du binaire vanadium-aluminium  $VA_3$  ;

3<sup>o</sup> réduction par le sulfure de calcium qui met en évidence une suite complexe de réactions de réduction et d'oxydation ;

4<sup>o</sup> étude radiocristallographique des systèmes sesquioxyde de vanadium-chaux et dioxyde de vanadium-chaux. Celui-ci est complété par une étude reposant sur la mesure de constante diélectrique des mélanges.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques.

(<sup>1</sup>) ROSCOE, *Phil. Trans.*, 1869, **159**, 679.

(<sup>2</sup>) J. W. MARDEN et M. RICH, *Ind. Eng. Chem.*, 1927, **19**, 786.

(<sup>3</sup>) G. MEERSON, G. KATS et A. KHOKHLOVA, *J. Applied Chem.* (U. R. S. S.), 1940, **13**, 1770.

## CHAPITRE PREMIER

## Réduction de l'hémi-pentaoxyde de vanadium par l'hydrure de calcium.

## I. — Généralités.

a) **Technique.** — Le tube laboratoire, en réfractaire « Pythagoras » (\*) soudé au verre, est placé à l'intérieur d'un four électrique à enroulement permettant d'atteindre la température de  $1100^{\circ}\text{C}$ . La nacelle contenant le mélange à étudier est aussi en « Pythagoras ». Le tube est relié à un groupe générateur de vide et à un manomètre à niveau constant (fig. 1).

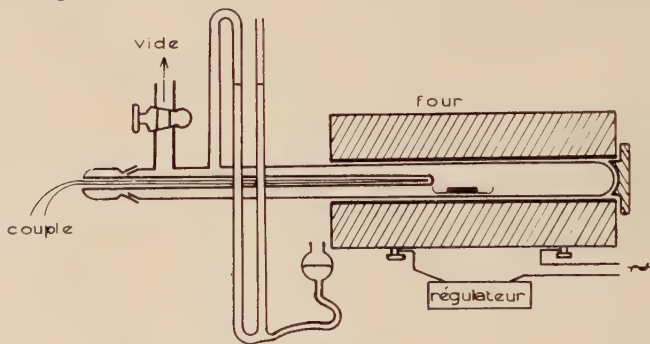


Fig. 1.

Le mélange est dégazé pendant une demi-heure à la température de  $450^{\circ}\text{C}$ . Le tube est ensuite isolé des pompes à vide. Le manomètre permet de suivre les variations de pression à l'intérieur du tube. Un couple chromel-alumel dont la soudure est aussi voisine que possible du mélange étudié, donne la température du four. La régulation thermique du four est réalisée à  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  près à  $900^{\circ}\text{C}$ .

b) **Analyse chimique.** — Le calcium est dosé par gravimétrie de l'oxalate. Le vanadium est dosé par le permanganate, ou bien par le sel de Mohr. Voici le détail des deux méthodes de dosage.

1° **Dosage par le permanganate.** — La poudre est attaquée par une solution sulfurique 20 N. Dans cette solution portée à la température de  $90^{\circ}\text{C}$ , nous ajoutons goutte à goutte de l'eau oxygénée à 110 volumes, jusqu'à coloration bleue. Le dosage se fait entre les degrés d'oxyda-

(\*) Réfractaire silico-alumineux permettant de travailler sous vide jusqu'à  $1400^{\circ}\text{C}$ .

tion IV et V du vanadium à l'aide d'une solution décimale de permanganate en présence d'orthophénantroline de fer II.

2° Dosage par le sel de Mohr. — La mise en solution de la poudre se fait par attaque à l'acide perchlorique concentré à l'ébullition. Dans ces conditions le vanadium est totalement oxydé en vanadium V. Dans la solution préalablement diluée, le vanadium est dosé par une solution de sel de Mohr N/20, en présence de diphénylamine sulfonate de baryum comme indicateur.

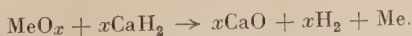
La seconde méthode est plus rapide, mais nécessite l'emploi d'acide perchlorique concentré à l'ébullition, ce qui rend la manipulation délicate. Cependant nous avons plus couramment utilisé cette méthode qui s'avère beaucoup plus régulière.

## II. — Résultats expérimentaux.

L'hémipentoxyde de vanadium employé est un produit commercial titrant 99,6 p. 100 en  $V_2O_5$ . L'hydruure de calcium est soit un produit commercial titrant environ 80 p. 100 en  $CaH_2$ , soit un produit préparé au laboratoire, suivant la méthode indiquée par G. Tourné (4). Dans ce dernier cas, l'hydruure de calcium est exempt de métaux alcalins, alors que le produit commercial en contient environ 1 p. 100.

Les mélanges d'hydruure de calcium et d'hémipentoxyde de vanadium sont préparés en tenant compte de l'impureté de l'hydruure. Les mélanges, broyés au mortier d'agate, sont comprimés en pastilles, sous une pression de 10 tonnes par centimètre carré. Le temps de manipulation doit être réduit au minimum pour éviter l'hydrolyse de l'hydruure de calcium. Les pastilles sont mises immédiatement à l'intérieur du tube laboratoire dans lequel nous faisons le vide. En fin d'expérience, la pastille est refroidie sous vide pour éviter toute absorption d'hydrogène par le vanadium pulvérulent. L'échantillon, pesé et broyé, est lavé avec une solution d'acide acétique à 5 p. 100 pour dissoudre l'hydruure de calcium en excès, ainsi que la chaux formée au cours de la réduction. Le résidu solide est séché sous vide. Le degré d'oxydation du vanadium est déterminé par calcination à l'air.

a) Variation de la pression d'hydrogène en fonction de la température. — Les études déjà faites (4) sur le pouvoir réducteur de l'hydruure de calcium ont montré que la réduction est bien représentée par le schéma suivant :



(4) G. TOURNÉ, *Ann. Chim.*, 4, 1959, 950.

La mesure des variations de la pression d'hydrogène renseigne dans une certaine mesure sur le processus de réduction. L'allure de chauffe est de  $400^{\circ}\text{C}/\text{heure}$ . La pression d'hydrogène est mesurée entre  $500^{\circ}\text{C}$  et  $1100^{\circ}\text{C}$ . Les constituants du mélange sont dans le rapport moléculaire  $6\text{CaH}_2$  pour  $1\text{V}_2\text{O}_5$ , ce qui compense l'impureté initiale de l'hydrure. La figure 2 donne les courbes obtenues en utilisant successivement l'hydrure de calcium commercial (courbe 1) et l'hydrure de calcium exempt de métaux alcalins (courbe 2).

Une remarque s'impose immédiatement : un régime stationnaire de la pression d'hydrogène en fonction de la température correspondant à une réaction totale, ce que vérifie l'analyse chimique, est atteint beaucoup plus rapidement avec l'hydrure de calcium commercial. Dès la température de  $950^{\circ}\text{C}$ , le dégagement d'hydrogène est pratiquement terminé dans le premier cas, alors que l'augmentation de pression continue encore à  $1100^{\circ}\text{C}$  dans le second cas. L'analyse des alcalins faite au spectrophotomètre de flamme, indique que l'hydrure de calcium commercial contient environ 0,8 p. 100 de sodium en poids. Il semble que le sodium présent dans l'hydrure de calcium favorise la réduction. Cette hypothèse est confirmée par une série d'expériences dans lesquelles une quantité de 0,7 p. 100 de sodium pris comme sel est mélangée à l'hydrure de calcium exempt d'alcalins.

Les courbes 3 et 4 (fig. 2) sont relatives, respectivement à l'hydrure

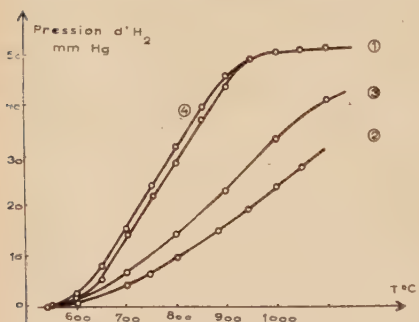


Fig. 2.

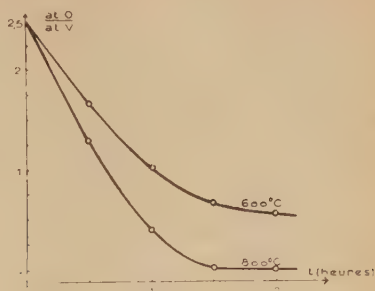
de calcium additionné de chlorure de sodium et à l'hydrure de calcium additionné de métavanadate de sodium. Nous constatons que le chlorure de sodium modifie peu le degré d'avancement de la réaction, alors que le métavanadate le favorise énormément. La réaction prend dans ce cas une allure analogue à celle obtenue avec l'hydrure de calcium commercial.

Le volume d'hydrogène dégagé correspond à  $5\text{H}_2$  pour  $1\text{V}_2\text{O}_5$ .

**b) Degré d'avancement de la réaction en fonction du temps de chauffe à température constante.** — Nous avons tracé les isothermes de  $600^{\circ}\text{C}$  et  $800^{\circ}\text{C}$ . Ces courbes (fig. 3) montrent que pour une durée de chauffe de 1 h 30, la réaction est pratiquement totale. Toutes les expériences qui suivent, correspondent à une durée de chauffe de 2 heures.



Fig. 3.



c) Degré d'avancement de la réaction en fonction de la température. — Nous adoptons pour ce travail les conditions expérimentales déterminées précédemment : durée de chauffe, 2 heures, mélanges comprimés sous 10 tonnes, contenant 6  $CaH_2$  pour 1  $V_2O_5$ . Nous avons étudié les trois cas de réduction par l'hydruure de calcium respectivement, commercial, exempt de métal alcalin et exempt de métal alcalin mais additionné d'un sel de sodium.

La figure 4 indique la variation du rapport atomique O/V dans le produit final, après un lavage avec une solution acétique à 10 p. 100, en fonction de la température.

1° Réduction par l'hydruure de calcium commercial (courbe 1). — La réaction commence à 550° C. A la température de 600° C, le rapport O/V est 1,75, ce qui correspond à un degré de réduction intermédiaire entre  $VO_2$  et  $V_2O_3$ . A la température de 700° C la réduction est totale.

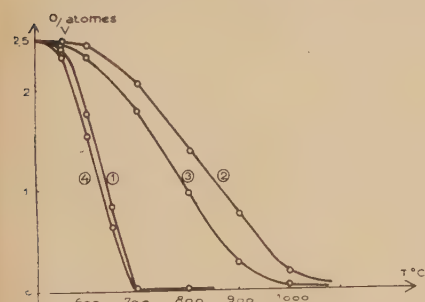


Fig. 4.

2° Réduction par l'hydruure de calcium exempt de métal alcalin. — La réduction est beaucoup plus lente, à la température de 700° C le degré d'oxydation n'est que 4,2, à 1 000° C il est 0,7. Il faut atteindre des températures supérieures à 1 100° C pour obtenir la réduction totale (fig. 4, courbe 2).

3° Réduction par l'hydruure de calcium exempt de métal alcalin mais additionné d'un sel de sodium. — La teneur en sodium doit être inférieure à 1 p. 100 pour obtenir une augmentation du pouvoir réducteur. Une teneur de 0,7 p. 100 de sodium en poids détermine une augmentation

maximum du pouvoir réducteur. Le sodium a été introduit successivement comme acétate, comme chlorure, et comme métavanadate.

L'acétate de sodium complique le problème sans favoriser la réduction. Les courbes 3 et 4 (fig. 4) sont relatives respectivement à une addition de chlorure et de métavanadate de sodium. Le chlorure de sodium a un effet catalytique très peu marqué, tandis que le métavanadate a un effet très important. Comparons les rapports O/V obtenus dans les différents cas à la température de 700° C :

— Hydrure de calcium exempt d'alcalin . . . . .	2,10
— Hydrure de calcium exempt d'alcalin + NaCl. . . . .	1,80
— Hydrure de calcium commercial. . . . .	0,05
— Hydrure de calcium exempt d'alcalin + NaVO <sub>3</sub> . . . . .	0,00

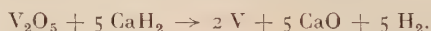
En conclusion une addition de 0,7 p. 100 de métavanadate de sodium abaisse la température de réduction de 400° C.

### III. — Interprétation des résultats.

La réduction commence dès la température de 600° C, donc bien avant la décomposition de l'hydrure de calcium qui ne débute que vers 800° C (5). L'hémpentoxyde de vanadium n'est pas fondu à 600° C (point de fusion 674° C). La réduction s'effectue donc dans l'état solide. Les mélanges ne présentent d'ailleurs aucune trace de fusion en fin de réaction.

Les courbes des figures 2 et 4 ne présentent aucun accident permettant de déceler des stades intermédiaires de la réduction. L'analyse radiocristallographique confirme ces constatations.

Le mécanisme de la réduction est certainement très complexe, nous ne pouvons que vérifier l'équation globale (tableau I).



Le vanadium métallique est obtenu pulvérulent, très bien cristallisé. Le paramètre de la maille, cubique, est 3,04 Å. Nous pouvons considérer cette valeur comme un critère de pureté puisqu'elle a été trouvée par Morette et Hull (6) (7) pour le vanadium de haute pureté. L'addition de métavanadate de sodium, sans modifier la pureté du métal obtenu, abaisse de 400° C la température de réduction.

TABLEAU I

Expérimental : O/V = 0. Poids de H<sub>2</sub> = 14 mg. Poids p. 100 de V = 25,2.  
Théorique : O/V = 0. Poids de H<sub>2</sub> = 10 mg. Poids p. 100 de V = 26.

(5) M. BICHARA, *Ann. Chim.*, 1956, **4**, 399.

(6) A. MORETTE, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 1063.

(7) HULL, *Phys. Rev.*, 1923, **2**, n° 20, 113.

## CHAPITRE II

**Réduction de l'hémipentoxyde de vanadium  
par le binaire calcium-aluminium  $CaAl_2$ .**

## I. — Généralités.

Le mode particulier d'oxydation du binaire calcium-aluminium en fait un réducteur extrêmement intéressant pour la préparation directe des alliages métal-aluminium. W. Freundlich et A. Deschanvres <sup>(8)</sup> ont montré que le binaire  $CaAl_2$  fixe l'oxygène libre ou combiné, avec mise en liberté d'aluminium.



Ce travail ne nécessite pas d'autre appareillage que celui décrit précédemment.

Le binaire  $CaAl_2$  a été préparé comme l'indique W. Freundlich en faisant agir l'aluminium sur l'hydruide de calcium <sup>(8)</sup>.

Le mélange initial est broyé au mortier d'agate puis comprimé sous une pression de 10 tonnes par centimètre carré. Les pastilles ainsi obtenues sont chauffées sous vide ou bien en atmosphère d'argon.

**a) Analyse chimique.** — Le mélange final est lavé avec de l'acide chlorhydrique à 10 p. 100 pour dissoudre la chaux et l'aluminate formés ainsi que pour détruire le binaire  $CaAl_2$  en excès.

L'aluminium est dosé par gravimétrie de l'oximate à  $pH=5$ . Le vanadium gênant dans ce dosage est complexé par l'eau oxygénée.

Le vanadium est dosé dans le filtrat, après destruction du complexe oxygéné, par ébullition. Le détail de ce dosage est donné dans le premier chapitre.

L'analyse chimique est délicate, surtout dans les cas de réaction partielle où la séparation du vanadium et de l'aluminium devient très difficile.

**b) Mise au point des conditions expérimentales.** — La réduction de l'hémipentoxyde de vanadium par le binaire  $CaAl_2$  est très violente. Vers la température de  $600^\circ C$ , la réaction se déclenche brutalement. La pastille fond, explose, se disperse dans tout l'intérieur du tube laboratoire et la nacelle reste pratiquement vide. Des essais de rédu-

---

(<sup>8</sup>) W. FREUNDLICH et A. DESCHANVRES, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 971.

tion dans une nacelle en fer, dont une extrémité est soudée et l'autre fermée par un bouchon à fermeture baïonnette, ont également échoué. L'effet thermique est tel qu'il provoque la fusion du tube de fer.

Pour étudier quantitativement la réduction il faut modérer l'effet thermique en introduisant dans le mélange un solide diluant inerte. Nous avons essayé en premier lieu le chlorure de calcium qui n'apporta aucune modération de l'effet thermique, même en très forte proportion. Le chlorure de calcium présente de plus l'inconvénient de défavoriser la cristallisation des phases solides obtenues.

La chaux dans une proportion de 50 p. 100 en molécules par rapport à l'hémpentoxyde de vanadium, permet d'atténuer suffisamment l'effet thermique. Les phases obtenues sont bien cristallisées. Les pastilles restent bien agglomérées en fin de réaction. L'addition de chaux n'est convenable que lorsqu'elle correspond aux proportions nécessaires à la formation de l'orthovanadate  $3\text{CaO} \cdot 1\text{V}_2\text{O}_5$  qui a une température de fusion supérieure à  $1\,000^\circ\text{C}$ . Nous effectuons donc la réduction de l'orthovanadate de calcium, nous verrons qu'en réalité le problème reste le même.

## II. — Étude de la réduction.

a) **Détermination du rapport moléculaire  $\text{CaAl}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  conduisant à une réduction totale.** — Pour déterminer ce rapport nous nous sommes appuyé d'une part sur l'analyse radiocristallographique,

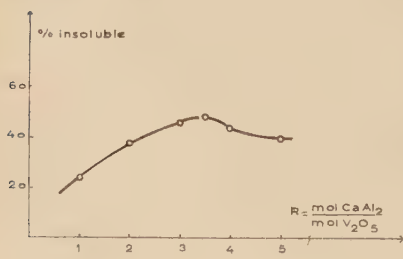


Fig. 5.

d'autre part sur la différence de solubilité des différentes phases solides en présence. La chaux, le binaire  $\text{CaAl}_2$ , l'aluminate ( $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ), l'aluminium sont solubles dans l'acide chlorhydrique 10 p. 100 à l'ébullition. Le vanadium et les binaires vanadium-aluminium sont insolubles dans ces conditions. Il faut tenir compte, dans la détermination du pour-

centage d'insoluble, de la chaux ajoutée comme diluant. Les mélanges pastillés sont portés pendant 2 heures à la température de  $900^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'argon. Le rapport moléculaire des constituants varie entre 1 et 5. La courbe représentant les variations du pourcentage d'insoluble en fonction du rapport  $R = \text{CaAl}_2/\text{V}_2\text{O}_5$  (fig. 5) présente un maximum pour  $R = 3.5$ . Ce maximum correspond à la formation d'un alliage binaire vanadium-aluminium, la réduction étant

totale. La décroissance de la courbe au-delà de  $R = 3,5$  est due à la solubilité du binaire calcium-aluminium en excès.

Pour  $R = 3,5$  l'analyse radiocristallographique met en évidence l'aluminate ( $5 \text{ CaO}, 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ) et le binaire  $\text{VAL}_3$ . Après le lavage chlorhydrique, le binaire  $\text{VAL}_3$  reste en phase unique. Au-delà de  $R = 3,5$  le binaire  $\text{CaAl}_2$  apparaît en excès (Pl. I, fig. 1, 2, 3).

**b) Étude en fonction de la température.** — La température varie de  $400^\circ \text{C}$  à  $900^\circ \text{C}$  (fig. 6). Le pourcentage d'insoluble augmente brusquement à partir de  $600^\circ \text{C}$ . A  $700^\circ \text{C}$  le pourcentage d'insoluble après lavage chlorhydrique est 48 p. 100, ce qui correspond à une réduction totale.

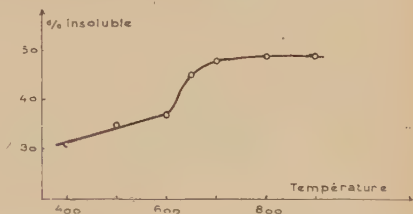
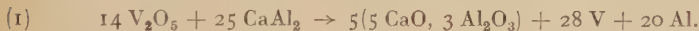


Fig. 6.

### III. — Interprétation des résultats.

Nous savons que le binaire  $\text{CaAl}_2$  s'oxyde en formant l'aluminate  $5 \text{ CaO}, 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$  et en libérant de l'aluminium. La première réaction que nous pouvons écrire est :



Le rapport vanadium-aluminium fourni par cette réaction n'est pas favorable à la formation du binaire  $\text{VAL}_3$ . Le diagramme de cristallisation du système vanadium-aluminium, établi par Carlson et Kenney <sup>(9)</sup>, montre qu'un tel rapport ne peut permettre que la formation d'un mélange vanadium et binaire  $\text{V}_5\text{Al}_8$ , avec une très forte proportion de vanadium. La réaction (1) ne se produit pas seule, d'autres réactions concomitantes ont lieu.

Une réaction secondaire possible est :



Cette réaction a lieu dans les conditions de température déterminées précédemment. A  $900^\circ \text{C}$  elle est pratiquement totale (tableau II). Le calcium distille sous vide dans les parties froides du tube laboratoire.

<sup>(9)</sup> O. N. CARLSON, D. J. KENNEY et H. A. W. LHEM, *Trans. Am. Soc. Metals*, 1954, 47, 520.



TABLEAU II

Température	Analyse radiocristallographique
800° C	V (F) Al <sub>2</sub> Ca (F) VAl <sub>3</sub> (m)
900° C	V (f—) Al <sub>2</sub> Ca (tf) VAl <sub>3</sub> (F)

Le calcium provenant de la réaction (2) réduit l'hémipentoxyde de vanadium :

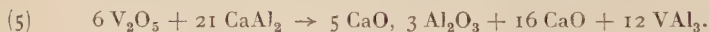


cette réaction est à la base de la production du vanadium métallique.

Enfin la formation du binaire VAl<sub>3</sub> est quantitative à partir des éléments :



La réaction globale peut donc être considérée comme la résultante des quatre réactions (1) (2) (3) (4). L'élimination de V, Ca, et Al donne une réaction qui vérifie bien les données expérimentales :



La réaction globale ainsi obtenue définit un rapport :

$$R = \text{CaAl}_2 / \text{V}_2\text{O}_5 = 3,5$$

et explique la formation du binaire VAl<sub>3</sub> (tableau III).

TABLEAU III

Analyse radiocristallographique		Insoluble Poids p. 100	Composition insoluble
Théorique	5 CaO, 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 16 CaO 12 VAl <sub>3</sub>	51,7	VAl <sub>3</sub>
Expérím.	5 CaO, 3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (m) CaO (TF) VAl <sub>3</sub> (F)	48,1	VAl <sub>3</sub>

PLANCHE I

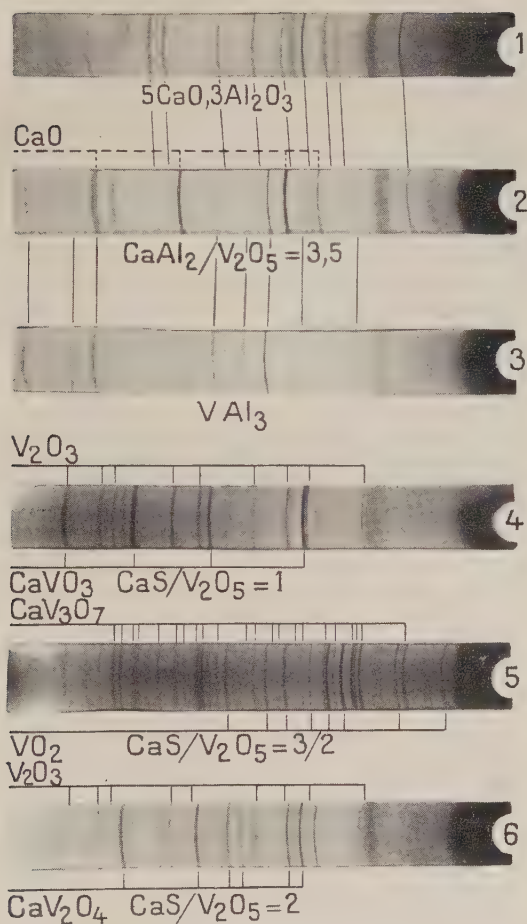
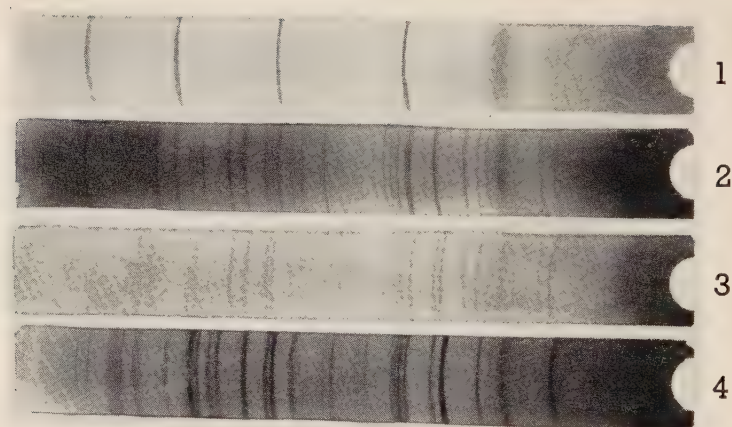


PLANCHE II



1.  $\text{CaVO}_3$  type perowskite.
2.  $\text{CaVO}_3$  type cubique simple.
3.  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ .
4.  $\text{CaV}_3\text{O}_7$ .

## CHAPITRE III

**Réduction de l'hémipentoxyle de vanadium  
par le sulfure de calcium.**

## I. — Généralités.

La réduction de l'hémipentoxyle de vanadium par l'hydrure de calcium et par le binaire calcium-aluminium, dont nous avons étudié le mécanisme dans les chapitres précédents, aboutit directement au métal ou à un binaire vanadium-métal sans qu'il soit possible de saisir des stades intermédiaires de la réduction.

Le sulfure de calcium est un réducteur beaucoup plus modéré qui permet de mettre en évidence un ensemble complexe de réactions de réductions et d'oxydations. Celles-ci aboutissent, suivant les conditions expérimentales, à la formation d'un certain nombre de phases oxygénées du vanadium, combinées ou non avec la chaux.

Nous nous sommes proposé dans ce chapitre d'identifier les diverses réactions d'oxydation et de réduction, de suivre leur filiation, et d'identifier les composés formés.

Le sulfure de calcium est préparé par pyrolyse à  $900^{\circ}\text{C}$  du carbonate de calcium en atmosphère dynamique d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène. La méthode permet d'obtenir du sulfure de calcium exempt de polysulfures. Le détail expérimental est donné par P. Sabatier <sup>(10)</sup>.

Les mélanges d'hémipentoxyle et de sulfure de calcium, broyés au mortier et comprimés sous une pression de 10 tonnes par centimètre carré, sont chauffés soit sous vide suivant la technique décrite précédemment, soit en atmosphère dynamique d'argon purifié soigneusement désoxygéné et séché. A la sortie du tube laboratoire les gaz sont refroidis par passage dans un réfrigérant puis conduits dans des barboteurs contenant un volume connu d'une solution titrée d'iode. Un réfrigérant à eau (fig. 7) recouvert d'une gaine de nickel plonge directement à l'intérieur du tube laboratoire, juste au voisinage du mélange étudié.

Nous déterminons par analyse chimique, d'une part le degré d'oxydation total du vanadium dans le mélange résultant, d'autre part la quantité de soufre éliminée au cours d'une expérience. Le degré d'oxydation total du vanadium est déterminé potentiométriquement selon une méthode décrite par Rüdorf <sup>(11)</sup>. Le soufre restant est dosé par l'iode

<sup>(10)</sup> P. SABATIER, *C. R.*, 1879, **88**, 651.

<sup>(11)</sup> RÜDORF, *Zeit. anorg. Chem.*, 1956, **285**, 294.

et le thiosulfate lorsqu'il est à l'état de sulfure et par gravimétrie lorsqu'il est à l'état de sulfate. La vapeur de soufre formée est condensée sur la gaine de nickel à l'intérieur du four. La variation de poids de la

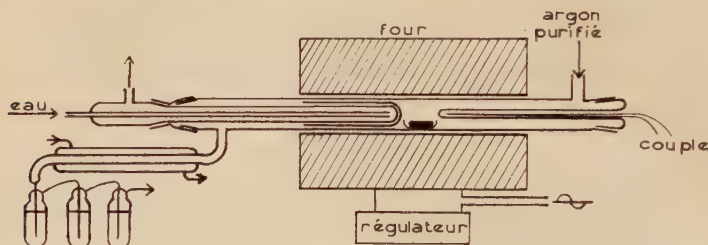


Fig. 7.

gaine en fin d'expérience donne la quantité de soufre libéré. La méthode, sans être rigoureusement quantitative, permet d'atteindre une très bonne approximation. Le soufre combiné comme gaz sulfureux est absorbé dans les barboteurs, l'iode restant est dosé au thiosulfate.

## II. — Résultats expérimentaux.

La complexité des réactions intervenant au cours de la réduction de l'hémipentaoxyde, nous a amené à étudier le mode d'action du sulfure de calcium sur l'hémipentaoxyde, le dioxyde et le sesquioxyde de vanadium. Dans tout ce qui suit les rapports sont toujours moléculaires.

La réduction de l'hémipentaoxyde nous a révélé l'existence de plusieurs phases nouvelles, notamment  $\text{CaV}_3\text{O}_7$ . Pour simplifier l'exposition de ce chapitre nous les avons formulées comme des phases connues, elles seront identifiées au cours de l'étude du système  $\text{CaO-VO}_2$ .

### a) Sulfure de calcium, hémipentaoxyde de vanadium.

TABLEAU IV

$R = \frac{\text{CaS}}{\text{V}_2\text{O}_5}$	Temp. ° C	Analyse radiocristallographique	Perte de poids du mélange p. 100	Poids $\text{SO}_2$ p. 100	Poids S p. 100
I	700	$\text{V}_2\text{O}_3(\text{f})$ $\text{CaV}_3\text{O}_7(\text{f})$ $\text{CaVO}_3(\text{f})$ $\text{CaS}(\text{m})$ $\text{V}_2\text{O}_5(\text{f})$ .	7,5	3,5	4,2
I	800	$\text{V}_2\text{O}_3(\text{TF})$ $\text{CaVO}_3(\text{m})$ $\text{CaS}(\text{m})$ .	15,5	6,2	9,1
I	900	$\text{V}_2\text{O}_3(\text{TF})$ $\text{CaVO}_3(\text{TF})$ $\text{CaS}(\text{f})$ .	15,6	6,0	10
I	1 000	$\text{V}_2\text{O}_3(\text{f})$ $\text{CaVO}_3(\text{TF})$ .	16	5,9	9,5
I/2	900	$\text{VO}_2(\text{TF})$ $\text{CaV}_3\text{O}_7(\text{m})$ .	10,4	7,8	3,1
4/3	900	$\text{V}_2\text{O}_3(\text{m})$ $\text{CaV}_2\text{O}_4(\text{TF})$ $\text{CaS}(\text{m})$ .	16,3	8,3	7,2
2	900	$\text{V}_2\text{O}_3(\text{m})$ $\text{CaV}_2\text{O}_4(\text{TF})$ $\text{CaS}(\text{m}+)$ .	16,1	8,2	7,4



L'examen du tableau IV permet trois conclusions :

1°  $R = 1/2$ . Le dioxyde  $VO_2$  et le composé (IV)  $CaV_3O_7$  (\*) sont identifiés. Le soufre est éliminé comme gaz sulfureux et comme vapeur de soufre (Pl. I, fig. 5.).

2°  $R = 1$ . Le sesquioxyde  $V_2O_3$  est en présence du composé (IV)  $CaVO_3$ . Le soufre est éliminé comme gaz sulfureux et comme vapeur de soufre (Pl. I, fig. 4.).

3°  $R = 2$ . Le sesquioxyde  $V_2O_3$  est en présence du composé (III)  $CaV_2O_4$ . L'élément S est partiellement libéré et se retrouve aussi comme gaz sulfureux (Pl. I, fig. 6.).

### b) Sulfure de calcium, dioxyde de vanadium.

TABLEAU V

$R = \frac{CaS}{VO_2}$	Analyse radiocristallographique	Perte de poids p. 100	Poids de $SO_2$ p. 100	Poids de S p. 100
1/8	$V_2O_3$ (TF) $CaVO_3$ (f) $CaV_3O_7$ (f).	6,5	2,4	4,6
1/4	$V_2O_3$ (TF) $CaVO_3$ (m) $CaS$ (tf).	10	4,5	6
1/2	$V_2O_3$ (F) $CaVO_3$ (F) $CaS$ (F).	8	3,0	5,8
3/4	$V_2O_3$ (TF) $CaVO_3$ (m) $CaS$ (F).	6,9	2,1	5,4

Le dioxyde  $VO_2$  est préparé comme l'indique Berzélius <sup>(12)</sup> en chauffant 96 heures sous vide à 900°C un mélange équimoléculaire d'hémipentoxyde et de sesquioxyde. Le dioxyde ainsi obtenu est très pur et bien cristallisé. Sa pureté ne dépend que de celle de l'hémipentoxyde, le sesquioxyde étant préparé à partir de celui-ci.

La réduction du dioxyde  $VO_2$  par le sulfure de calcium a été étudiée en fonction du rapport des composants à la température de 900°C en atmosphère dynamique d'argon. L'examen du tableau V qui rassemble les résultats de quelques expériences manifeste cinq conclusions :

1° La perte de poids passe par un maximum pour un rapport  $R = CaS/V_2O_5 = 1/4$ . Elle est alors de 10 p. 100.

2° Le degré d'oxydation du vanadium n'est jamais inférieur à trois. Le vanadium se présente alors comme sesquioxyde.

3° Le sesquioxyde est toujours en mélange avec un composé (IV)  $CaVO_3$  ou  $CaV_3O_7$ , même en présence d'un excès de sulfure de calcium.

(\*) Les mots « composé IV » et « composé III » utilisés ici désignent respectivement les combinaisons ternaires  $V-Ca-O$  dans lesquelles l'élément V a le degré d'oxydation IV ou III.

<sup>(12)</sup> BERZÉLIUS, *Ann. Chim. Phys.*, 1881, 2, n° 47, 337.

4° Le soufre est éliminé du mélange réactionnel comme gaz sulfureux et comme corps simple.

5° Pour le rapport  $R = 1/4$ , le nombre d'atomes d'oxygène utilisable par molécule de sulfure de calcium est le même que dans le cas de l'hémipentoxyde pour le rapport 1.

c) **Sulfure de calcium, sesquioxyde de vanadium.** — Aucune réaction n'est mise en évidence de 700° C à 1 400° C et en variant de 1 à 1/4 la proportion de  $V_2O_3$ .

### III. — Interprétation des résultats. Conséquences.

L'ensemble des résultats exposés ci-dessus se présente comme suit dans l'intervalle de température étudié, soit de 600° C à 1 000° C :

1° La réduction limite à trois le degré d'oxydation du vanadium.

2° En présence des oxydes de vanadium trois composés V-O-Ca sont identifiés :

— degré d'oxydation IV :  $CaVO_3$ ,  $CaV_3O_7$  ;

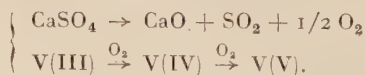
— degré d'oxydation III :  $CaV_2O_4$ .

3° Le soufre est totalement éliminé du mélange réactionnel, soit libre, soit combiné comme gaz sulfureux  $SO_2$ . En aucun cas nous n'observons la formation d'un thiovanadate.

D'après ces constatations il faut admettre que trois réactions essentielles ont lieu :

1° Réduction de l'hémipentoxyde  $V_2O_5$  en sesquioxyde  $V_2O_3$  par réaction avec le sulfure de calcium. Nous pouvons penser que le sulfure de calcium est oxydé suivant un processus analogue à celui suivi avec d'autres agents oxydants, c'est-à-dire avec formation de sulfate de calcium  $CaS + 4 O \rightarrow CaSO_4$ .

2° Oxydation du sesquioxyde  $V_2O_3$  par le sulfate de calcium, soit directement, soit par l'oxygène résultant de la décomposition de celui-ci :



3° Addition des oxydes de vanadium et de la chaux provenant des deux réactions précédentes.

Remarquons que les composés (IV) ne peuvent pas être des phases intermédiaires de la réduction car, d'une part, l'expérience montre qu'ils sont très difficilement réductibles dans ces conditions, d'autre part on expliquerait mal que le vanadium III soit présent uniquement comme sesquioxyde. Nous n'avons pas pu mettre directement en évidence la formation intermédiaire du sulfate de calcium. Nous l'avons donc montré indirectement en étudiant parallèlement certaines réactions.

#### IV. — Étude de l'oxydation du sesquioxyde de vanadium par le sulfate de calcium ou un mélange sulfure de calcium et gaz sulfureux.

Une première étude a pour but de montrer le rôle oxydant du sulfate de calcium pour le sesquioxyde de vanadium.

Une seconde étude montre comment le gaz sulfureux peut intervenir dans l'oxydation du sesquioxyde.

**a) Oxydation du sesquioxyde  $V_2O_3$  par le sulfate de calcium.** — Le sesquioxyde  $V_2O_3$  est préparé comme l'indique Berzélius <sup>(13)</sup> en réduisant par l'hydrogène à  $900^\circ\text{C}$  l'hémipentoxyde  $V_2O_5$ . Cette méthode conduit à un produit très pur, très bien cristallisé. Le sulfate de calcium est obtenu par précipitation à partir de solutions de sulfate d'ammonium et de chlorure de calcium. Le précipité est calciné à  $500^\circ\text{C}$  à l'air pour éliminer l'eau de cristallisation.

**1° Résultats expérimentaux.** — Les expériences sont de deux types, soit sous atmosphère dynamique d'argon avec dosage du gaz sulfureux et du soufre libre à la sortie, donc dans des conditions expérimentales identiques à celles choisies pour la réduction de l'hémipentoxyde  $V_2O_5$  par le sulfure de calcium, soit sous atmosphère de gaz sulfureux à faible pression. Pour cela nous faisons le vide secondaire dans le tube laboratoire, nous fermons la vanne qui isole le tube puis nous enregistrons la pression du gaz sulfureux provenant de la dissociation du sulfate de calcium.

Les résultats de quelques expériences caractéristiques sont consignés dans le tableau VI. Remarquons la formation en phase forte à  $900^\circ\text{C}$  pour un rapport moléculaire  $R = \text{CaSO}_4/\text{V}_2\text{O}_3 = 1/2$  du dioxyde  $\text{VO}_2$  et d'un composé (IV)  $\text{CaV}_3\text{O}_7$ . Ce résultat est identique à celui obtenu au cours de la réduction de l'hémipentoxyde  $V_2O_5$  par le sulfure de calcium pour  $R = 1/2$ .

Lorsque la proportion de sulfate de calcium augmente, le degré d'oxydation total du vana-

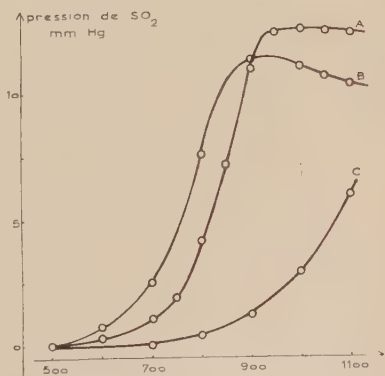


Fig. 8.

(13) BERZÉLIUS, *Akad. Handl. Stockholm*, 1881, 1.

TABLEAU VI

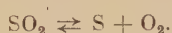
$R = \frac{\text{CaSO}_4}{\text{V}_2\text{O}_3}$	Température ° C.	Conditions expérimentales	Analyse radio cristallo graphique	Perte de poids p. 100	Poids de $\text{SO}_2$ p. 100	Poids de S p. 100	Degré d'oxydation total du V
2	900	Argon	Composé V(F) Composé $\text{CaVO}_3$ (F).	27,4	27,2	—	4,5
1	900	Argon	Composé IV $\left\{ \begin{array}{l} \text{CaVO}_3 \text{ (m+).} \\ \text{CaV}_3\text{O}_7 \text{ (m+).} \end{array} \right.$ Composé V(m) $\text{VO}_2$ (TF).	18	13,7	3	4,4
1	900	Vide	Composé IV $\left\{ \begin{array}{l} \text{CaVO}_3 \text{ (F).} \\ \text{CaV}_3\text{O}_7 \text{ (F).} \end{array} \right.$ Composé V(m) $\text{VO}_2$ (TF).	19,6	—	—	4,4
1	840	Argon	Composé IV $\text{CaV}_3\text{O}_7$ (F) $\text{CaVO}_3$ (F).	21,6	21,4	—	4
1/2	900	Argon	$\text{VO}_2$ (F) $\text{CaV}_3\text{O}_7$ (F).	12,4	11,2	1	4
1/2	900	Vide	$\text{VO}_2$ (F) $\text{CaV}_3\text{O}_7$ (F).	12,9	—	—	4

dium augmente simultanément et s'élève jusqu'à la valeur 5 pour un rapport R supérieur à 2. Le sulfate de calcium est totalement dissocié à  $900^\circ\text{C}$ ; le soufre est libéré comme corps simple et comme gaz sulfureux en proportion variable avec le rapport R. Pour les mélanges riches en sulfate de calcium  $R = \text{CaSO}_4/\text{V}_2\text{O}_3$  supérieur à  $3/2$  le soufre se retrouve en totalité comme gaz sulfureux.

La figure 8 rassemble les courbes relatives à la dissociation du sulfate de calcium. Elles indiquent la variation thermique de la pression du gaz sulfureux à volume constant. Les courbes A, B et C sont rapportées à une même masse initiale de sulfate de calcium. Les courbes A et B indiquent les pressions mesurées après 1 heure de chauffe à la température indiquée. La courbe A est relative à la dissociation du sulfate de calcium en présence du sesquioxyde de vanadium. Les courbes sont confondues pour un rapport moléculaire  $R = \text{CaSO}_4/\text{V}_2\text{O}_3 = 1$  et  $1/2$ .

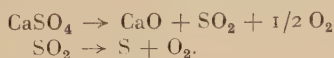
La dissociation du sulfate de calcium pur s'amorce vers  $800^\circ\text{C}$ , elle n'est pas terminée à  $1100^\circ\text{C}$ . En présence du sesquioxyde  $\text{V}_2\text{O}_3$ , la dissociation est beaucoup plus aisée; elle débute vers  $600^\circ\text{C}$  et se termine à  $900^\circ\text{C}$ .

La courbe B montre un maximum pour  $900^\circ\text{C}$ . Au dessus de cette température la pression du gaz sulfureux diminue, un dépôt de soufre apparaît dans les parties froides de l'appareil. Ces observations correspondent à la dissociation du gaz sulfureux en soufre et oxygène suivant l'équilibre :



La courbe C est tracée à partir d'un même échantillon chauffé progressivement à l'allure de chauffe du four, sans attendre que la pression d'équilibre correspondant à chaque température soit atteinte. La comparaison des courbes B et C montre que la dissociation du gaz sulfureux a déjà commencé à  $900^\circ\text{C}$ .

L'oxydation du sesquioxyde  $\text{V}_2\text{O}_3$  est fonction des deux réactions :



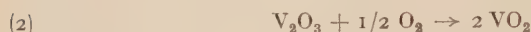
Pour rendre l'oxydation du sesquioxyde  $\text{V}_2\text{O}_3$  indépendante de la réaction de dissociation du gaz sulfureux, un mélange de sulfate de calcium et du sesquioxyde dans le rapport  $R = \text{CaSO}_4/\text{V}_2\text{O}_3 = 1$  est porté à la température de  $840^\circ\text{C}$  pendant 3 heures en atmosphère d'argon. Le degré d'oxydation total du vanadium dans le mélange final est 4. La perte de poids de 21,6 p. 100 correspond exclusivement à un départ de gaz sulfureux. L'analyse radiocristallographique met en évidence les composés  $\text{CaVO}_3$  et  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  en proportion équivalente.



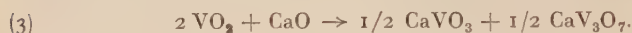
2° **Interprétation des résultats.** — L'addition de sesquioxyde de vanadium abaisse d'environ 300° C la température de dissociation du sulfate de calcium.



l'oxygène oxyde le sesquioxyde en dioxyde  $\text{VO}_2$  :



le dioxyde se combine avec la chaux pour former les composés IV :



Les réactions 1, 2 et 3 ont lieu dans les mêmes conditions expérimentales, nous n'observons que le mécanisme global qui en résulte (tableau VII).



TABLEAU VII

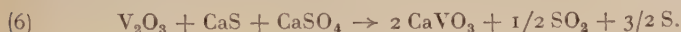
$\frac{\text{CaSO}_4}{\text{V}_2\text{O}_3} = 1$	Analyse radiocristallographique	Perte de poids p. 100	Poids de $\text{SO}_2$ p. 100	Poids de S p. 100	Degré d'oxyda- tion
Théorique	$1/2 \text{CaVO}_3$ $1/2 \text{CaV}_3\text{O}_7$ .	22,4	22,4	0	4
Expérim.	$\text{CaVO}_3$ (F) $\text{CaV}_3\text{O}_7$ (F).	21,6	21,4	0	4

Au-dessus de 840° C la dissociation du gaz sulfureux intervient dans le mécanisme d'oxydation du sesquioxyde de vanadium. Une partie des composés (IV) sont alors oxydés en composés (V). La mesure du degré d'oxydation donne une valeur comprise entre 4 et 5; l'analyse radiocristallographique montre la présence de composés (V) à côté de composés (IV) pour des échantillons portés pendant 2 heures aux températures de 900° C et 1000° C. La proportion de composés (V) présents dans le mélange dépend du degré d'avancement de la dissociation du gaz sulfureux, c'est-à-dire de la température et de la durée de chauffe.

Les réactions (1) (2) (3), adjointes à la dissociation du gaz sulfureux permettent d'expliquer les différents cas. Ainsi la réaction suivante correspond au rapport  $R = \text{CaSO}_4/\text{V}_2\text{O}_3 = 1/2$ .



b) **Réaction entre le sesquioxyde de vanadium et un mélange de sulfate de calcium et de sulfure de calcium.** — Cette étude conduit à une réaction très intéressante permettant la préparation quantitative du composé (IV)  $CaVO_3$ . La réaction globale peut s'écrire :



L'analyse chimique et l'analyse radiocristallographique confirment cette réaction (tableau VIII).

TABLEAU VIII

Phase	Analyse chimique					
	Perte de poids p. 100		Poids de $SO_2$ p. 100		Poids de S p. 100	
	Théor.	Expér.	Théor.	Expér.	Théor.	Expér.
$CaVO_3$	22,3	22,8	8,9	8,6	13,4	13,7

*Remarque.* — L'étude du système  $CaO-VO_2$  montre que le composé (IV)  $CaVO_3$  a une structure cubique qui peut être soit du type cubique simple, soit du type pérovskite. La structure du type pérovskite est obtenue en traitant thermiquement un mélange  $VO_2-CaCO_3$ , ou bien un mélange  $VO_2-CaO$  en présence de traces de vapeur d'eau. Le même phénomène se retrouve ici. En partant du sulfate anhydre nous obtenons la phase de type cubique simple, alors que la phase de type pérovskite est obtenue en partant du sulfate dihydraté.

c) **Action du gaz sulfureux sur un mélange de sesquioxyde de vanadium et de sulfure de calcium.** — Dans les pages précédentes, nous avons montré comment la dissociation du sulfate de calcium provoquait l'oxydation du sesquioxyde  $V_2O_3$  avec mise en liberté de gaz sulfureux. Nous nous sommes proposé d'étudier ici l'action du gaz sulfureux sur un mélange  $V_2O_3, CaS$ .

Le mélange  $V_2O_3-CaS$  est placé dans une nacelle de « Pythagoras » à l'intérieur du tube laboratoire. L'ensemble de l'appareil est dégazé sous vide secondaire puis une quantité mesurée de gaz sulfureux y est admise. La pression du gaz sulfureux est mesurée à volume constant en fonction de la température. Les mesures portent sur trois séries d'expériences.

La courbe A (fig. 9) est relative au gaz sulfureux seul et représente

l'augmentation de pression en fonction de la température. Cette courbe est sensiblement linéaire et présente un léger changement de pente à 900°C. La courbe B (fig. 9) est relative à une même quantité de gaz sulfureux, mais en présence de sulfure de calcium.

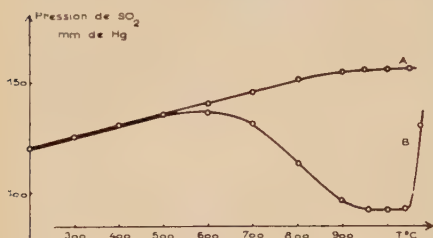


Fig. 9.

Dès 500°C la pression du gaz sulfureux diminue par suite d'une réaction entre ce corps et le sulfure de calcium, ce qui réduit de moitié le volume gazeux. La diminution de pression se poursuit jusqu'à 900°C. L'analyse chimique montre qu'à cette température la totalité du sulfure de calcium est trans-

formée en sulfate. Au-delà de 950°C la pression augmente à nouveau, par suite de la dissociation du sulfate de calcium.

Ces résultats sont en accord avec les données de Fykse <sup>(14)</sup> publiées dans son étude sur le système calcium-soufre-oxygène. Entre 500°C et 900°C le gaz sulfureux se combine avec le sulfure de calcium selon l'équilibre :



L'expérience montre que le soufre se condense à mesure de sa formation dans les parties froides de l'appareil ce qui déplace l'équilibre (7) vers le sulfate de calcium.

La courbe de la figure 10 traduit les variations de la pression du gaz sulfureux en fonction de la température en présence d'un mélange de sesquioxyde et de sulfure de calcium, pour un rapport moléculaire  $\text{CaS}/\text{V}_2\text{O}_3 = 2$ . La courbe présente deux maxima. La partie AB traduit l'augmentation de la pression due à la dilatation du gaz sulfureux. La partie BC correspond, comme précédemment, à l'équilibre (7). La pyrolyse du sulfate de calcium se superpose à la réaction entre le gaz sulfureux et le sulfure de calcium. A partir de C le dégagement de  $\text{SO}_2$  est supérieur à son absorp-

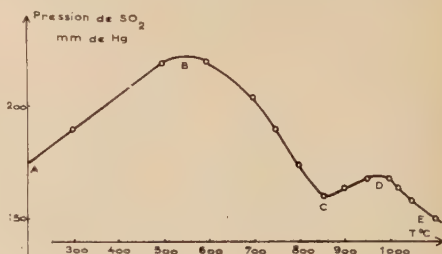


Fig. 10.

(14) O. FYKSE, *Tisskr. Kjemi Bergvesen Met.*, 1956, 16, 10.

tion, la pression augmente. La partie DE traduit la dissociation de  $SO_2$ .

L'analyse radiocristallographique met en évidence à  $850^\circ C$ ,  $V_2O_3$  (TF),  $CaVO_3$  (F),  $CaSO_4$  (TF),  $CaS$  (tf);  $1000^\circ C$  :  $CaVO_3$  (f), composé V (F), degré d'oxydation du mélange 4,80.

La présence du composé (IV)  $CaVO_3$  est normale puisque les conditions de sa formation sont réalisées. En effet, nous avons en présence le sesquioxyde  $V_2O_3$ , le sulfure de calcium et le sulfate de calcium qui conduisent, comme nous l'avons démontré, quantitativement au composé (IV)  $CaVO_3$ .

D'après ces constatations il faut conclure que la présence du sesquioxyde de vanadium ne modifie pas le mécanisme d'oxydation du sulfure de calcium lequel conduit toujours au sulfate de calcium.

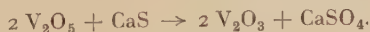
## V. — Conclusion.

Rappelons que l'étude de la réduction de l'hémipentaoxyde  $V_2O_5$  par le sulfure de calcium nous a conduit à poser l'hypothèse suivante :

L'hémipentaoxyde de vanadium est réduit directement en sesquioxyde  $V_2O_3$  tandis que, corrélativement, le sulfure de calcium est oxydé en sulfate. Le dioxyde  $VO_2$  et les composés IV ne peuvent se former que par réaction secondaire entre le sesquioxyde et le sulfate de calcium.

Bien que le sulfate de calcium n'ait pu être mis directement en évidence, cette hypothèse est vérifiée par l'ensemble de ses conséquences. En effet, nous établissons au paragraphe IV qu'un mélange de sesquioxyde  $V_2O_3$  et de sulfate de calcium aboutit, dans les mêmes conditions, à des phases identiques à celles obtenues par réduction de l'hémipentaoxyde de vanadium.

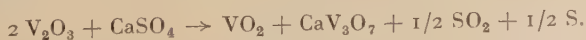
Nous devons donc conclure que la réduction de l'hémipentaoxyde de vanadium par le sulfure de calcium se représente par la réaction :



Les réactions secondaires qui interviennent ensuite sont mises en évidence dans l'étude précédente.

La composition du mélange final dépend essentiellement du rapport  $R = CaS/V_2O_5$ .

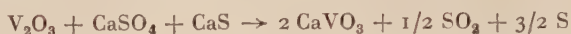
Lorsque  $R = 1/2$  les conditions stœchiométriques de la réaction (5) sont réalisées :



La réaction globale que nous observons expérimentalement s'écrit :



Lorsque  $R = 1$  nous nous trouvons dans les conditions de la réaction (6) :



ce qui correspond à la réaction globale :



Les réactions (9) et (10) sont en accord avec les données expérimentales (tableau IX).

TABLEAU IX

$R = \frac{\text{CaS}}{\text{V}_2\text{O}_5}$		Analyse radiocristallographique	Perte de poids p. 100	Poids de $\text{SO}_2$ p. 100	Poids de S p. 100
$R = 1$	Théor.	1 $\text{V}_2\text{O}_3$ 2 $\text{CaVO}_3$ .	15,75	6,3	9,45
	Expérim.	$\text{V}_2\text{O}_3(\text{F})$ $\text{CaVO}_3(\text{TF})$ .	16	5,9	9,5
$R = 1/2$	Théor.	1 $\text{VO}_2$ 1 $\text{CaV}_3\text{O}_7$ .	11	7,35	3,68
	Expérim.	$\text{VO}_2(\text{TF})$ $\text{CaV}_3\text{O}_7(\text{m})$ .	10,4	7,8	3,1

Mais lorsque la proportion du sulfure de calcium augmente au-delà de 1, un tel processus ne permet plus d'expliquer de manière satisfaisante la formation du composé III.

## CHAPITRE IV

### Étude des systèmes $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ et $\text{VO}_2 - \text{CaO}$ .

#### I. — Généralités.

La réduction de l'hémipentaoxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$  révèle l'existence de plusieurs phases solides nouvelles. L'analyse chimique montre qu'il s'agit de combinaisons d'un oxyde de vanadium avec la chaux, respectivement  $\text{V}_2\text{O}_3$  et  $\text{VO}_2$ , cela nous a conduit à faire l'étude radiocristallographique des systèmes  $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO} - \text{VO}_2$ .

Les oxydes de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_3$  et  $\text{VO}_2$  ont été préparés suivant les méthodes décrites au chapitre précédent. La chaux est préparée par pyrolyse à 900° C du carbonate de calcium, précipité, de pureté



contrôlée. Les mélanges broyés au mortier d'agate sont comprimés sous une pression de 10 tonnes par centimètre carré. Ils sont ensuite chauffés sous vide secondaire après un dégazage d'une demi-heure à 400° C.

## II. — Système $CaO - V_2O_3$ .

Le sesquioxyde de vanadium est très sensible à l'oxydation et il est nécessaire de procéder à un dégazage très soigné de tout l'appareil avant la montée en température. Les échantillons ont été chauffés pendant 6 heures à des températures de 900° C, 1 000° C, 1 200° C, 1 400° C. L'élévation de température n'apporte aucune modification dans la nature des phases en présence.

Dans ces conditions expérimentales, seule la phase  $CaV_2O_4$  a été mise en évidence. La structure de cette phase a été étudiée par F. Bertaut et collab. <sup>(15)</sup> qui ont montré que sa symétrie est orthorhombique.  $CaV_2O_4$  est isomorphe de  $CaCr_2O_4$  et de  $CaFe_2O_4$ ; les paramètres de la maille sont :  $a = 10,66$ ,  $b = 9,20$ ,  $c = 3,01$  Å.

## III. — Système $CaO - VO_2$ .

a) **Étude radiocristallographique.** — L'étude de ce système nous a permis d'identifier trois phases nouvelles. Rappelons que la chaux est introduite dans le système directement comme  $CaO$ ; certains résultats sont modifiés si l'on part du carbonate de calcium. Ainsi, la phase  $CaVO_3$  n'a une structure cubique de type pérovskite, comme l'a montré Rüdorff <sup>(11)</sup> que si la chaux est introduite dans le système comme carbonate, ou bien comme chaux mais en présence de traces de vapeur d'eau. Le schéma (tableau X) représente le système à la température de 900° C. Ce schéma définit quatre domaines biphasés et un domaine monophasé.

TABLEAU X

	(1)	(2)	(3)	
$VO_2 + (1)$	Domaine monophasé	(1) + (2)	(2) + (3)	(3) + $CaO$
$VO_2$	20,5	25	29,5	33,3
				50
				$CaO$ molécules p. 100

En partant du dioxyde  $VO_2$  par addition progressive de chaux dans le mélange réactionnel on trouve successivement :

(15) F. BERTAUT, P. BLUM et G. MAGNANO, *C. R.*, 1955, **241**, 757-759.

1° Un domaine biphasé s'étendant jusqu'à 20,5 CaO p. 100. Il s'agit d'un mélange variable de dioxyde  $\text{VO}_2$  et de phase 1.

2° Un domaine monophasé de 20,5 p. 100 à 29,5 p. 100 de même système cristallin que la phase 1. La phase 1 a la composition  $\text{CaO}, 3 \text{VO}_2$  ou  $\text{CaV}_3\text{O}_7$ . Sa densité au pycnomètre est 4,18 à 20° C. Nous n'avons pas déterminé son système qui est compliqué. Le tableau XI donne les distances interréticulaires correspondant à cette phase (pl. II, fig. 4).

TABLEAU XI

$d$	$1/I_0$	$d$	$1/I_0$	$d$	$1/I_0$
5,25	m	2,48	m	1,71	f
3,48	f	1,93	tf	1,65	f
3,00	F	1,84	m	1,62	f
2,63	m	1,74	m		

3° De 29,5 p. 100 à 33,3 p. 100, un domaine biphasé correspond à un mélange variable des phases 1 et 2.

4° La phase 2 a la composition  $\text{CaO}, 2 \text{VO}_2$  ou  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ . Elle n'a jamais été isolée, elle est toujours mélangée avec les phases 2 ou 3.

Cette phase ne doit être stable thermiquement qu'à température beaucoup plus basse. Des essais à 500° C pendant plusieurs semaines ne nous ont pas donné les résultats espérés. A cette température la vitesse de réaction est très lente et les phases obtenues très mal cristallisées. Si la température est élevée jusqu'à 1 100° C l'intensité relative de la phase  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  diminue alors que celle des phases 1 et 3 augmente. Il faut donc penser que cette phase n'est pas stable thermiquement et qu'elle se dédouble en donnant les phases 1 et 3 :



Le système de la phase 2 a cependant pu être déterminé. Elle est quadratique centrée. Les paramètres de la maille élémentaire sont :  $a=5,38 \text{ \AA}$ ,  $c=4,95 \text{ \AA}$  (Pl. II, fig. 3).

Ces valeurs ont été déterminées à l'aide des abaques de Hull. La coïncidence entre les distances interréticulaires calculées et mesurées est bonne (tableau XII).

5° De 33,3 p. 100 à 50 p. 100 un domaine biphasé avec les phases 2 et 3 en proportion variable.

6° Pour 50 p. 100 de CaO une phase unique existe :  $\text{CaVO}_3$ . Cette phase est de système cubique simple, avec pour paramètre  $a=9,30 \text{ \AA}$  (tableau XIII) (Pl. II, fig. 2). Il ne semble pas que cette structure soit complètement indépendante de la structure cubique type pérovskite.

Un échantillon de structure cubique simple chauffé pendant huit jours à 900° C se transforme en la phase type pérovskite (Pl. II, fig. 1). Nous n'avons pas observé la réversibilité de cette transformation.

TABLEAU XII

hkl	d calculées	d mesurées
101	3,64	3,64 (F)
200	2,69	2,69 (F)
002	2,48	2,48 (TF)
121	2,17	2,18 (m+)
202	1,82	1,82 (m)
301	1,69	1,69 (F)
231	1,43	1,43 (F)

TABLEAU XIII

hkl	d calculées	d mesurées	hkl	d calculées	d mesurées
110	6,58	6,61 (tf)	222	2,68	2,68 (F)
111	5,37	5,37 (tf)	320	2,58	2,57 (f)
200	4,65	4,70 (tf—)	321	2,48	2,49 (m—)
210	4,16	4,17 (tf—)	400	2,32	2,30 (tf—)
211	3,79	—	322	2,25	2,26 (tf—)
220	3,29	3,30 (m)	330	2,11	2,18 (f—)
300	3,10	3,10 (tf—)	420	2,08	2,08 (f+)
310	2,94	2,94 (F)	332	1,96	1,97 (f+)
311	2,81	2,81 (tf—)			

b) Étude de la constante diélectrique en fonction du pourcentage de chaux contenue dans le mélange. — 1° Généralités. — Des travaux antérieurs relatifs à des mesures de constante diélectrique, notamment les nombreuses études faites sur les titanates de baryum <sup>(16)</sup> nous amenèrent à penser que cette propriété serait peut-être efficace pour mettre en évidence les phases existant dans le système  $CaO-VO_2$ .

Le but de cette étude est de tracer le diagramme représentant la variation de la constante diélectrique en fonction du pourcentage de chaux contenu dans le mélange. Le principe de la méthode de mesure est simple, il consiste à introduire le condensateur de mesure dans un circuit « bouchon » constitué par une self et une capacité en parallèle. Dans ce circuit, la capacité est composée de deux condensa-

<sup>(16)</sup> BUNTING, SHELTON et CREAMER, J. Res. Nat. Bur. Stand., 1949, 43, 15.

teurs en parallèle, l'un est le condensateur de mesure ( $C_M$ ), l'autre un condensateur variable ( $C$ ) permettant de réaliser la résonance dans le circuit bouchon. Quand le circuit est en résonance, la relation qui lie la fréquence à la capacité et à la self s'écrit :

$$f = 1/2\pi\sqrt{L(C + C_M)}$$

Toutes choses restant égales par ailleurs :

$$(11) \quad C + C_M = \text{Cte.}$$

2° Technique. — Nos mesures utilisent un appareil « Dekameter » WTW type DKO3. La fréquence de travail est 1,8 MHz. La résonance du circuit est détectée à l'aide d'un quartz luminescent. La cellule de mesure est spécialement étudiée pour déterminer la constante diélectrique des poudres par la méthode dite d'immersion. Cette cellule permet les mesures de constantes diélectriques ayant des valeurs allant de 1,8 à 20 avec une précision de 0,5 p. 100.

La cellule de mesure est constituée par les armatures de deux condensateurs cylindriques coaxiaux (fig. 11)

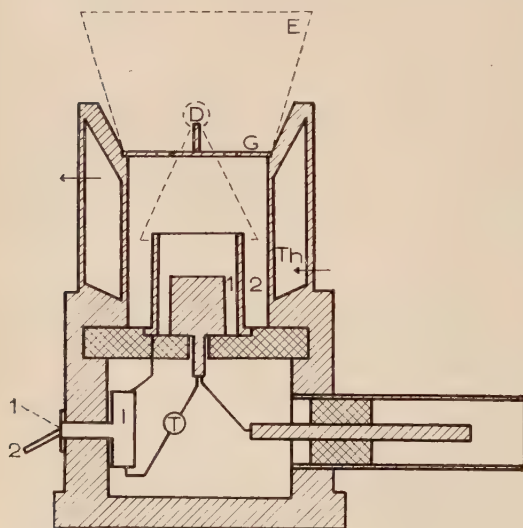


Fig. 11.

coaxiaux (fig. 11) dont les capacités peuvent être égalisées. L'égalité des deux capacités est obtenue à l'aide d'un trimer T placé sur l'un des circuits. Un inverseur I permet de mesurer successivement la capacité des deux condensateurs. Le cylindre extérieur qui est creux joue le rôle de jaquette thermostatique (Th). Les deux condensateurs sont remplis d'un liquide support qui doit satisfaire aux conditions suivantes :

- avoir une constante diélectrique compatible avec les possibilités de la cellule ;
- ne pas être solvant de la poudre dont on veut mesurer la constante diélectrique ;

— ne pas former avec la poudre d'association susceptible de modifier la valeur de cette constante.

Nous avons retenu le benzène comme liquide support. La quantité de poudre nécessaire à la réalisation d'une bonne mesure pour le système  $CaO-VO_2$  est 4 g. Cela représente une quantité importante de poudre mais ce n'est pas un gros inconvénient de la méthode. La poudre immergée est entièrement récupérable; elle n'a subi aucune altération d'ordre chimique et est donc directement utilisable pour une étude complémentaire.

3° Réalisation d'une mesure. — La cellule est remplie de benzène distillé sur chlorure de calcium. Le condensateur 1 est recouvert par le cône de distribution (D). La poudre est versée lentement sur le sommet du cône qui permet une distribution uniforme dans le condensateur 2. On attend que la poudre soit bien décantée. On retire le cône avec précaution, la grille G est mise en place et on ajoute lentement du benzène jusqu'au niveau de la grille. La grille isole les condensateurs des influences électriques extérieures. La mesure est faite quand l'équilibre thermique est réalisé. Il suffit alors d'amener le circuit à la résonance et d'enregistrer les valeurs proportionnelles à la constante diélectrique donnée par l'échelle du condensateur variable. La mesure est faite successivement pour les condensateurs 1 et 2.

Les valeurs  $S_1$  et  $S_2$  enregistrées sont proportionnelles à la capacité des condensateurs. La relation 11 permet d'écrire :

$$\begin{aligned} C_1 + C_M &= C_a + C_M, \\ C_2 - C_1 &= \Delta C_M \end{aligned}$$

$\Delta C_M$  représente la variation de capacité du condensateur de mesure due à la modification du milieu diélectrique. On trace la courbe  $S_1 - S_2$ , c'est-à-dire une fonction de la constante diélectrique, en fonction du pourcentage de chaux :

$$S_1 - S_2 = f(\varepsilon) = F(CaO \text{ p. } 100).$$

Le pourcentage de chaux est exprimé en molécules.

4° Résultats. — Cette méthode de mesure a été appliquée au système  $CaO-VO_2$ . Nous avons effectué deux séries de mesures traduites par deux courbes. La courbe en pointillé (fig. 12) est relative à des mélanges  $CaO-VO_2$  n'ayant subi aucun traitement thermique. La courbe en trait plein est relative à des mélanges chauffés sous vide secondaire pendant 6 heures à 900° C. Cette courbe présente trois particularités : un minimum suivi d'un maximum et un palier de 20,5 p. 100 à 29,5 p. 100. Comparons ces résultats à ceux donnés par l'analyse radiocristallogra-



prique. Le palier couvre un domaine de solution solide alors que le minimum et le maximum correspondent respectivement aux composés :  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  et  $\text{CaVO}_3$ .

L'accord avec les rayons X est donc excellent. La mesure de la constante diélectrique permet donc ici de recouper les données radiocristallographiques dans ce cas où les deux constituants sont très difficilement fusibles. Nous n'avons pas suffisamment de résultats expérimentaux pour tirer des conclusions plus générales sur cette méthode.

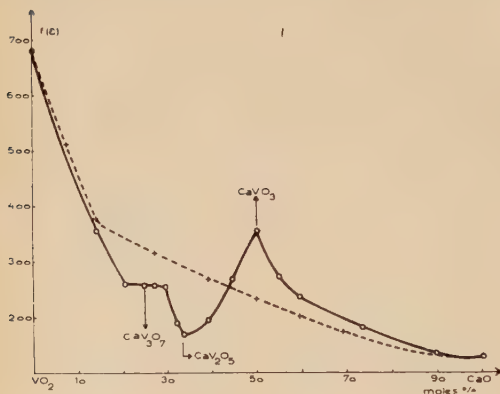


Fig. 12.

est beaucoup trop grande et le condensateur de mesure se trouve pratiquement court-circuité.

*Remarque.* — Les propriétés électriques du sesquioxyde  $\text{V}_2\text{O}_3$  ne permettent pas l'utilisation de cette méthode pour étudier le système  $\text{V}_2\text{O}_3$  —  $\text{CaO}$ . En effet, la conductibilité électrique du sesquioxyde

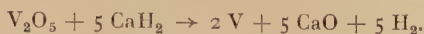
## RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Ce travail, divisé en quatre parties, porte sur l'étude de la réduction de l'hémipentaoxyde de vanadium successivement par l'hydruure de calcium, le binaire  $\text{CaAl}_2$ , et le sulfure de calcium. L'étude de ces réactions a été suivie par l'analyse chimique et par l'analyse radiocristallographique.

La limite de réduction de l'hémipentaoxyde de vanadium est variable suivant le réducteur employé. L'hydruure de calcium et le binaire calcium-aluminium poussent la réduction jusqu'au métal. Dans le premier cas, le produit de la réduction est le vanadium métallique, alors que dans le second cas il se forme un binaire vanadium-aluminium  $\text{VAl}_3$ . Avec le sulfure de calcium la limite inférieure du degré d'oxydation du vanadium dans les composés obtenus est 3.

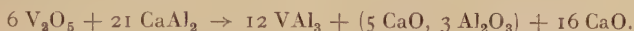
<sup>10</sup> La première partie de ce travail considère la réduction de  $\text{V}_2\text{O}_5$

par l'hydrure de calcium. La réduction est bien représentée par la réaction globale :



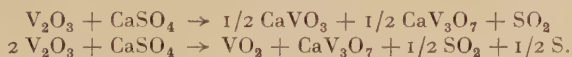
On met en évidence le rôle catalyseur du métavanadate de sodium qui produit un abaissement de la température de réduction de 400° C. En présence de 0,7 p. 100 de sodium en poids pris comme métavanadate, l'hydrure de calcium, pour un rapport moléculaire de 6, réduit l'hémipentoxyle de vanadium à la température de 700° C, sous vide pendant 2 heures.

2° La réduction par le binaire  $CaAl_2$  conduit au binaire  $Al_3$ . La réaction est très violente et il est nécessaire de la modérer par addition de chaux. A la température de 800° C, sous atmosphère d'argon, la réaction globale s'écrit :

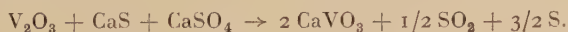


3° Avec le sulfure de calcium la réduction ne va pas jusqu'au métal. Le degré d'oxydation du vanadium dans les composés formés n'est jamais inférieur à 3. Cette étude met en évidence un ensemble complexe de réactions.

Le degré d'oxydation du vanadium dans les composés résultants dépend essentiellement du rapport moléculaire  $CaS/V_2O_5$ . Le soufre n'entre jamais dans une combinaison avec le vanadium, mais il est éliminé comme corps simple et gaz sulfureux. Le sulfure de calcium est oxydé en sulfate qui est un oxydant du sesquioxyle  $V_2O_3$  formé. Une étude du système  $CaSO_4 - V_2O_3$  montre que pour les rapports moléculaires 1 et 1/2 les réactions s'écrivent :

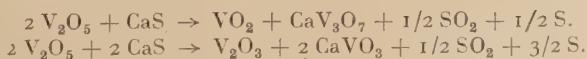


Un mélange équimoléculaire de sesquioxyle de vanadium, de sulfure de calcium et de sulfate de calcium donne quantitativement le composé ternaire  $CaVO_3$  :



Au-dessus de 900° C, la dissociation du gaz sulfureux intervient dans le mécanisme d'oxydation du sesquioxyle de vanadium.

La superposition des diverses réactions entraîne une grande complexité. Il est toutefois possible d'interpréter, dans des conditions expérimentales bien définies (840° C sous courant d'argon) les réactions correspondant à des rapports simples :



4° Le quatrième chapitre est consacré à l'étude radiocristallographique des systèmes  $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO} - \text{VO}_2$ . Le premier système n'a pas révélé l'existence d'autre phase que  $\text{CaV}_2\text{O}_4$ . Le second système manifeste l'existence de deux phases  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  et  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  ainsi qu'une structure nouvelle de la phase  $\text{CaVO}_3$ .

L'existence des trois phases détectées dans le système  $\text{CaO} - \text{VO}_2$  est confirmée par variation de la constante diélectrique en fonction du pourcentage de chaux dans les mélanges traités thermiquement.

L'étude de la réduction en phase solide de  $\text{V}_2\text{O}_5$  qui fait l'objet de notre travail a mis en évidence une certaine complexité dans les phénomènes qui mettent en jeu un ensemble de réactions. Les résultats obtenus dépendent essentiellement de la proportion de l'oxyde et de celle du réducteur dans le mélange initial. Deux phases solides ternaires nouvelles  $\text{V} - \text{Ca} - \text{O}$  ont été identifiées :  $\text{CaV}_3\text{O}_7$  ou  $\text{CaO}, 3 \text{VO}_2$  de système non déterminé, et  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  ou  $\text{CaO}_2, 2 \text{VO}_2$  quadratique centré. Une structure cubique simple de la phase  $\text{CaVO}_3$  a été identifiée cette dernière se transforme irréversiblement en la phase de même composition de type pérovskite.

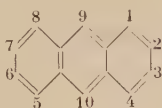
*Laboratoire de Chimie Minérale*  
(Professeur CHRÉTIEN),  
*Faculté des Sciences de Paris,*  
*1, rue Victor-Cousin, Paris-5<sup>e</sup>.*

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE COMPOSÉS MÉSODIHYDROANTHRACÉNIQUES <sup>(1)</sup>

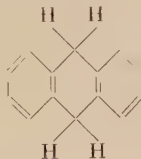
Par PIERRE BERÇOT

## INTRODUCTION

Les réactions d'addition de l'anthracène en position 9 et 10 n'ont pas fait jusqu'à ce jour l'objet d'aussi nombreux travaux que les réactions de substitution en méso qui ont été bien étudiées par de nombreux auteurs et, surtout, par Ch. Dufraisse et ses élèves. En ce qui concerne les réactions d'addition, signalons principalement les travaux de Barry-Barnett <sup>(1)</sup> qui a étudié les halogénures d'anthracène ; Mikhaïlov et Blokhina <sup>(2)</sup> ont étudié l'action des halogénures d'alcoyles sur les dérivés disodé et dilithié de l'anthracène. Mathieu <sup>(3)</sup> a réalisé plusieurs synthèses à partir des diacides mésodihydroanthracéniques ; Rigaudy <sup>(4)</sup> a étudié les céto-acides et les dicétones mésodihydroanthracéniques. Signalons encore les travaux de Beckett et Mulley <sup>(5)</sup>.



Anthracène



Dihydro-9-10 anthracène

Lorsqu'on étudie les réactions d'addition, on se heurte à des complications. Il s'agit de la grande tendance à l'aromatization du noyau

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 6 juin 1958 devant la Commission d'examen.

(1) E. DE BARRY-BARNETT, J. W. COOK et M. A. MATTHEWS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1925, **44**, 217 ; E. DE BARRY-BARNETT et J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1921, **109**, 904 ; 1924, **125**, 1085.

(2) B. M. MIKHAÏLOV et A. N. BLOKHINA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1950, 304.

(3) J. MATHIEU, *Ann. Chim.*, 1945 [11], **20**, 215.

(4) J. RIGAUDY, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1949.

(5) A. H. BECKETT et B. A. MULLEY, *J. Chem. Soc.*, 1955, 4159 ; *Chem. and Ind.*, 1955, 146.

méso et de l'instabilité des composés d'addition de l'anthracène. Rio <sup>(6)</sup> a signalé ce phénomène de transposition transannulaire dans l'étude de dérivés dihydroxy-9-10 dihydro-9-10 anthracéniques. Cette instabilité des dérivés du dihydro-9-10 anthracène est également signalée par Barnett et Cook <sup>(7)</sup>.

De plus, il faut faire mention des différences de réactivité des isomères cis et trans. Beckett et Mulley en donnent une explication théorique en considérant que la molécule du dihydro-9-10 anthracène n'est pas plane mais pliée suivant l'axe des carbones 9 et 10, les deux moitiés planes faisant un angle de 145°. Les deux positions substituables, soit en 9, soit en 10, ne sont pas équivalentes.

Devant le peu de résultats obtenus dans la littérature à partir des dibromures d'anthracène, nous avons tenté quelques synthèses nouvelles et, notamment, l'action des organomagnésiens et des alcoolates alcalins, mais nous nous sommes heurtés à des difficultés et nous n'avons pas réussi à obtenir de résultats positifs.

A partir du *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène, déjà connu <sup>(6)</sup>, <sup>(7)</sup> à <sup>(12)</sup>, nous avons tenté quelques synthèses de dérivés anthracéniques et dihydroanthracéniques mais, là aussi, nous n'avons eu que des échecs.

Nous avons entrepris l'étude des dérivés métalliques de l'anthracène : dihydro-9-10 anthracènesodisodium-9-10 et dihydro-9-10 anthracènesdilithium-9-10, vis-à-vis des dérivés halogénés ou carbonylés, des esters et des nitriles. Nous avons pu préparer quelques diols nouveaux et nous avons obtenu le *bis*(formyl)-9-10 anthracène.

Ce travail est présenté en quatre parties :

- I. Essais de synthèses à partir du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène.
- II. Essais de synthèses à partir du *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène.
- III. Condensations sur les dérivés disodé et dilithié mésodihydroanthracéniques.
- IV. Synthèses à partir des diacides mésodihydroanthracènedicarboxyliques.

---

<sup>(6)</sup> G. RIO, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1953.

<sup>(7)</sup> D. R. P., n° 533 850.

<sup>(8)</sup> I. Ya. POSTOVSKI et N. P. BEDNYAGINA, *J. Gen. Chem. (U.R.S.S.)*, 1937, **7**, 2919.

<sup>(9)</sup> G. M. BADGER et J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1939, 802.

<sup>(10)</sup> M. W. MILLER, R. W. AMIDON et P. O. TAWNEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2845.

<sup>(11)</sup> E. JU. GUDRINIECE et G. Ja. VANAG, *J. Gen. Chem. (U.R.S.S.)*, 1956, **26**, 3123.

<sup>(12)</sup> B. F., n° 695 095.



## CHAPITRE PREMIER

## Étude du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène.

Il nous a paru intéressant de commencer ce travail par l'étude du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène. Ce composé a été préparé la première fois par Perkin <sup>(13)</sup> qui ne donne ni le point de fusion ni le rendement. Il signale seulement l'instabilité de ce composé qui, par dégagement d'acide bromhydrique, conduit au bromo-9 anthracène. Par la suite, il semble y avoir des confusions dans la littérature entre le dibromure d'anthracène et le dibromo-9-10 anthracène. L'ouvrage de Beilstein (4<sup>e</sup> édition, 5, 641) signale un composé d'addition entre le dibromure d'anthracène et le trinitro-benzène se présentant sous forme d'aiguilles rouges fondant à 179° C en se référant à l'article de Sudborough <sup>(14)</sup>, alors qu'il s'agit de la combinaison dibromo-9-10 anthracène-trinitro-benzène. Plus récemment, Sampey, McKuen et Cox <sup>(15)</sup> préparent un composé dibromé de l'anthracène (F : 219°-220°) qu'ils considèrent comme étant le dibromure mais qui est, en réalité, le dibromo-9-10 anthracène.

Seuls Mikhaïlov et Promyslov <sup>(16)</sup> et, surtout, Barnett <sup>(1)</sup> donnent des précisions sur la préparation et quelques propriétés du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène.

Barnett et ses collaborateurs signalent les difficultés rencontrées lors de l'étude des composés d'addition de l'anthracène qui, souvent, sont instables et conduisent par décomposition aux dérivés de substitution. Cette décomposition est plus ou moins rapide, de telle sorte que dans certains cas on peut isoler les produits d'addition et que dans d'autres cas il est impossible de le faire. Cette instabilité est due à la tendance que possède le noyau central de l'anthracène à s'aromatiser. Ce phénomène a fait l'objet d'études de la part de plusieurs auteurs <sup>(1)</sup> <sup>(17)</sup> et <sup>(18)</sup>.

<sup>(13)</sup> W. H. PERKIN, *Chemical News*, 1876, **34**, 145 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1877 [2], **27**, 464.

<sup>(14)</sup> J. J. SUDBOROUGH, *J. Chem. Soc.*, 1921, **109**, 1344.

<sup>(15)</sup> J. R. SAMPEY, A. K. MCKUEN et J. M. COX, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1854.

<sup>(16)</sup> B. M. MIKHAÏLOV et M. Sh. PROMYSLOV, *J. Gen. Chem. (U.R.S.S.)*, 1956, **20**, 338.

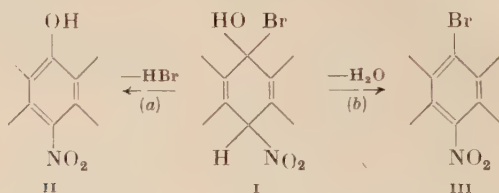
<sup>(17)</sup> E. DE BARRY-BARNETT, J. W. COOK et M. A. MATTHEWS, *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 1994 ; E. DE BARRY-BARNETT et J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 2631 ; E. DE BARRY-BARNETT et M. A. MATTHEWS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1924, **43**, 530.

<sup>(18)</sup> C. K. INGOLD, E. A. SEELEY et J. H. THORPE, *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 854 ; C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 1133.

La stabilité des composés d'addition en méso est augmentée par la présence de substituants sur les noyaux latéraux.

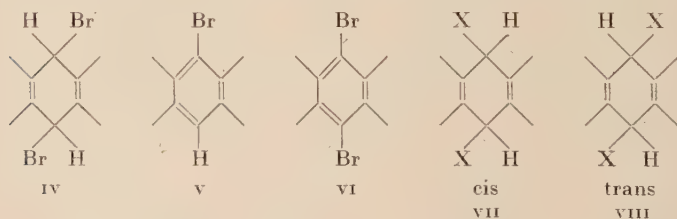
La décomposition, ce qui complique les recherches, peut avoir lieu de plusieurs façons. Ces différents processus sont indépendants ou liés à la configuration géométrique et à la nature des réactifs mis en présence.

Par exemple, lorsqu'on étudie le comportement du bromo-9 anthracène par rapport à l'acide nitrique, le retour à la structure anthracénique dans le composé intermédiaire d'addition (I) peut se faire suivant deux possibilités : soit (a), soit (b) :



On isole les deux produits (II) et (III) et, de plus, on obtient principalement le dibromo-9-10 anthracène par l'action du bromo-9 anthracène de départ sur le brome libéré de l'acide bromhydrique par la nitroanthrone et l'acide nitrique.

Lors de la décomposition du dibromure d'anthracène (IV) par chauffage, on obtient principalement le bromo-9 anthracène (V) avec des traces de dibromo-9-10 anthracène (VI) et d'anthracène. Ajoutons que pour des composés d'addition en méso il y a possibilité d'isomérisie cis-trans ; on écrit les deux isomères sous les formes (VII) et (VIII).



Comme dans la décomposition thermique du dibromure d'anthracène il y a principalement perte d'acide bromhydrique avec formation de bromo-9 anthracène, on peut conclure à la forme trans, mais la faible production simultanée d'anthracène et de dibromo-9-10 anthracène indique soit la présence de la forme cis, soit qu'une tendance à changer de forme ait lieu. L'instabilité et l'insolubilité du dibromure empêchent d'avoir une preuve définitive par la séparation d'un deuxième isomère. Dans les réactions et suivant les réactifs mis en jeu, il apparaît que le dibromure est un composé dans lequel un changement réversible de

configuration géométrique se produit aisément, type de changement qui peut être décrit comme une tautométrie géométrique.

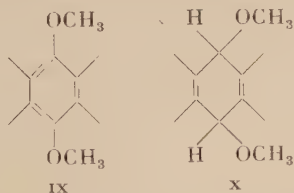
Jusqu'à présent, seule a été bien étudiée l'action des amines primaires, secondaires et tertiaires <sup>(1)</sup>.

Nous avons tenté de faire réagir les organo-magnésiens et les alcoo-  
lates de sodium.

Le dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène (iv) a été préparé d'après la méthode de Barnett et Cook avec des rendements variant de 88 à 93 p. 100. Sa décomposition thermique au sein du tétrachlorure de carbone nous a donné uniquement du bromo-9 anthracène sans trace d'anthracène et de dibromo-9-10 anthracène.

Nous avons essayé de préparer les magnésiens du dibromure d'anthracène par double décomposition avec les magnésiens classiques tels l'iode de méthyl-magnésium et le bromure de phényl-magnésium. Malgré les différentes conditions de réaction, il ne nous a pas été possible d'obtenir des résultats positifs. Il y a action très vive entre le dibromure d'anthracène et le magnésien ; mais, dans tous les cas, nous n'obtenons que de l'anthracène et des résines incristallisables. Essayant d'obtenir le magnésien du bromo-9 anthracène dans les mêmes conditions, nous n'avons abouti qu'à un échec. Bachman et Kloetzel <sup>(19)</sup> ont réussi à obtenir un magnésien du bromo-9 anthracène mais dans des conditions très différentes de celles réalisées dans nos réactions.

Nous avons essayé de faire réagir le méthylate de sodium en vue d'obtenir les dérivés méthoxylés en méso de l'anthracène (ix) et du dihydroanthracène (x), produits peu étudiés jusqu'à maintenant et préparés à partir de l'anthrone et de l'anthraquinone <sup>(20)</sup> à <sup>(23)</sup>.



Devant ces échecs répétés, il nous a semblé intéressant de faire une étude cinétique de la décomposition du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène en vue d'en tirer quelque enseignement. Mais nous n'avons rien pu conclure quant à l'explication des réactions ci-dessus.

<sup>(19)</sup> W. E. BACHMAN et M. C. KLOETZEL, *J. Org. Chem.*, 1938, **3**, 55.

<sup>(20)</sup> K. H. MEYER, *Ann. der Chem.*, 1911, **379**, 70 ; K. H. MEYER et H. SCHLOSSER, *Ann. der Chem.*, 1920, **420**, 128.

<sup>(21)</sup> F. KROLLPFEIFFER, *Ann. der Chem.*, 1923, **430**, 225.

<sup>(22)</sup> E. DE BARRY-BARNETT, J. W. COOK et M. A. MATTHEWS, *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 2002.

<sup>(23)</sup> Ch. DUFRASSE et R. PRIOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 [5], **6**, 1649.

## Partie expérimentale.

**Préparation du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène**  
 $C_{14}H_{10}Br_2$  (VI). — 18 g d'anthracène sont mis en suspension dans 200 cm<sup>3</sup> de sulfure de carbone contenu dans un ballon de Grignard de 500 cm<sup>3</sup>. Le tout est plongé dans un bain de glace et sel. La température au sein du ballon se stabilise à  $-8^{\circ}C$ . Le brome (5 cm<sup>3</sup>), dissous dans 100 cm<sup>3</sup> de sulfure de carbone, est ajouté goutte à goutte de telle manière que la température ne dépasse pas  $-5^{\circ}$ . On maintient une forte agitation pendant l'opération. Après l'addition de brome, on agite encore une demi-heure et on filtre l'insoluble blanc qui est ensuite lavé avec du sulfure de carbone et de l'éther froid. On sèche sous vide et à froid. F (décomposition) (\*) =  $95^{\circ}$ . Poids : 31 g, soit un rendement de 90 p. 100.

Par évaporation du solvant, on récupère 2 g de bromo-9 anthracène ; F =  $99^{\circ}-100^{\circ}$ .

*Anal.* ( $C_{14}H_{10}Br_2$ ) : Calc. p. 100 : Br, 47,28. — Tr. : Br, 47,4.

Comme le dibromure est instable dès la température ordinaire, il est conseillé de le préparer extemporanément pour le faire entrer en réaction.

**Décomposition du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène.** — 6,8 g (0,02 mole) de dibromure sont mis en suspension dans 150 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone. On porte à l'ébullition pendant une heure en agitant modérément. L'acide bromhydrique qui se dégage est entraîné par un courant d'azote dans un excès de potasse aqueuse 0,2 N.

Après refroidissement et distillation du solvant on obtient 5,1 g de bromo-9 anthracène (IV) ; F =  $98^{\circ}-99^{\circ}$  ; rendement = 100 p. 100.

Après dosage de l'excès de potasse, la quantité d'acide bromhydrique dégagé est égale à la théorie.

**Action de l'iodure de méthyl-magnésium.** — 3,4 g (0,01 mole) de dibromure sont ajoutés en poudre à une solution d'iodure de méthyl-magnésium dans l'éther (préparée à partir de 3,4 g d'iodure de méthyle et 0,6 g de magnésium dans 40 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre).

Il y a réaction immédiate ; il apparaît une coloration brune qui disparaît très vite. La réaction a lieu à la température ordinaire ( $15^{\circ}C$ ). Après l'addition du dibromure, on continue l'agitation pendant une heure.

---

(\*) Tous les points de fusion sont pris au bloc Maquenne et par projection.

Le milieu réactionnel est ensuite versé sur 100 cm<sup>3</sup> d'eau glacée légèrement acétique.

Il y a un insoluble constitué par 1 g d'anthracène (soit 56 p. 100) identifié par l'épreuve du point de fusion mélangé. La phase aqueuse contient des produits minéraux.

La phase étherée, par évaporation, laisse déposer des résines incristallisables.

Une manipulation effectuée à 0° C nous donne les mêmes résultats, avec récupération de 36 p. 100 d'anthracène.

Ayant fait une réaction à 30°, nous avons récupéré 60 p. 100 d'anthracène. Un essai pour analyser les gaz recueillis en cours d'opération ne nous a donné aucun renseignement utile.

Nous avons observé que, lorsque la température à laquelle nous faisons la réaction augmentait, le rendement en anthracène récupéré passait de 36 p. 100 à 0° C, 56 p. 100 à 15°, à 60 p. 100 à 30°. Comme la vitesse de décomposition du dibromure augmente aussi avec la température, nous avons essayé de faire le magnésien du bromo-9 anthracène dans les mêmes conditions, mais le mono-bromo anthracène reste inchangé dans les proportions de 87 p. 100, avec obtention de faibles traces d'anthracène et quelques résines.

Nous pouvons en conclure que, lors de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène, il n'y a pas décomposition préalable en bromo-9 anthracène.

L'obtention d'anthracène pourrait s'expliquer soit par la capture des 2 atomes de brome par  $\text{IMgCH}_3$ , soit par décomposition du dibromure avec départ de  $\text{Br}_2$  s'expliquant par un passage de la forme trans à la forme cis sous l'influence du milieu réactionnel. Mais dans ce dernier cas, il pourrait y avoir aussi bien départ de  $\text{H}_2$  avec formation de dibromo-9-10 anthracène, composé que nous n'avons jamais pu mettre en évidence.

**Action du bromure de phényl-magnésium.** — A une solution de bromure de phényl-magnésium dans l'éther obtenue à partir de 1,2 g de magnésium et 8 g de bromo-benzène dans 150 cm<sup>3</sup> d'éther, on ajoute 6,8 g (0,02 mole) de dibromure d'anthracène sous forme de poudre. La température est maintenue entre 0° et 2° C. Il y a réaction immédiate. Après l'addition, on continue l'agitation pendant une heure en laissant remonter la température jusqu'à 17° C.

Le milieu réactionnel est ensuite décomposé par 150 cm<sup>3</sup> d'eau glacée légèrement acétique.

Il y a un insoluble qui après purification dans le toluène donne 1,8 g d'anthracène, soit 50 p. 100.

La phase aqueuse donne des produits minéraux.

La phase étherée donne des résines dont on extrait par traitement au toluène des traces de bromo-9 anthracène et d'anthracène.



Une opération effectuée sous vide partiel (environ 50 mm de mercure) à 22° C ne nous donne également aucun résultat intéressant. Nous obtenons 35 p. 100 d'anthracène.

**Action du méthylate de sodium.** — A une suspension de 0,05 mole de dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène dans 100 cm<sup>3</sup> de méthanol, on ajoute une solution de 0,1 mole de méthylate de sodium dans 30 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre. La température est maintenue entre 0° et 5° C. Il y a réaction immédiate. Après la réaction, on ne retrouve aucune trace de dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène. On récupère de faibles quantités d'anthracène (environ 5 p. 100). Les produits obtenus, malgré de multiples recristallisations dans des solvants différents et des chromatographies sur alumine, ont des points de fusion très peu nets. Ils présentent des traces de brome (de 2 à 7 p. 100). En dosant les groupements méthoxyles par la méthode de Zeisel, on obtient des résultats variant de 8 à 12 p. 100 pour des composés dont les points de fusion s'évaluent de 60° à 80° (le méthoxy-9 anthracène,  $F = 95^\circ$ , exige 14,90 p. 100 de  $-\text{OCH}_3$ ). Dans les mêmes conditions, l'action du méthylate de sodium sur le bromo-9 anthracène laisse celui-ci inchangé.

**Action de la pyrocatechine disodée.** — La pyrocatechine disodée est préparée d'après la méthode décrite par de Forcrand <sup>(24)</sup> à partir de 15,5 g de pyrocatechine et 5,7 g de sodium dans 100 cm<sup>3</sup> d'éthanol absolu sous courant d'hydrogène sec. Puis, après addition de toluène anhydre, on distille l'alcool. On ajoute alors 0,1 mole de dibromure en poudre par petites quantités, la température du milieu réactionnel étant maintenue à 10° C. Après l'addition qui a duré une demi-heure, on continue l'agitation pendant 90 minutes, puis on laisse reposer 15 heures. Il y a une phase solide et une phase liquide toluénique.

Le solide repris par l'eau se dissout en grande partie et par évaporation de l'eau, après filtration, on n'obtient qu'un résidu noir. La partie non dissoute dans l'eau ne donne que des résines quand on essaie de recristalliser dans les solvants organiques.

La phase toluénique, lavée à l'eau et séchée sur carbonate de potassium, ne conduit qu'à des produits incristallisables noirs dont on arrive à isoler quelques traces de bromo-9 anthracène, qui provient certainement de la décomposition du dibromure entre sa préparation et le moment de la réaction. Nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation d'un composé entre l'anthracène et la pyrocatechine. Nous pouvons peut-être attribuer cette impossibilité au fait que dans cette

---

(24) R. DE FORCRAND, *Ann. Chim.*, 1893 [6], 30, 66.

réaction le dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène conserve sa configuration trans, alors que le composé obtenu par condensation d'une molécule de pyrocatéchine posséderait nécessairement une configuration cis.

**Étude cinétique de la décomposition du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène.** — Le dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène se décompose dès la température ordinaire en donnant naissance au bromo-9 anthracène avec dégagement d'acide bromhydrique :



Cette propriété liée à la quasi-insolubilité du dibromure dans la plupart des solvants organiques usuels nous a causé de grandes difficultés quant à l'étude des réactions que nous avons tenté de faire à partir de ce composé anthracénique.

Il nous a paru intéressant de faire une étude cinétique systématique de la décomposition en fonction de la température.

Dans notre cas, la vitesse de la réaction est donnée par la formule :

$$\frac{dx}{dt} = k_n(a-x)^n$$

$\frac{dx}{dt}$  = vitesse de la réaction.

$a$  = concentration initiale en nombre de moles de dibromure par litre de solvant.

$x$  = nombre de moles de dibromure disparues au temps  $t$ .

$n$  = ordre de la réaction.

$k_n$  = constante de vitesse.

Nous obtenons  $k_n$  par le calcul suivant :

$$\frac{dx}{dt} = k_n(a-x)^n; \quad k_n = \frac{dx/dt}{(a-x)^n} \quad \text{d'où :} \quad \log k_n = \frac{dx}{dt} - n \log(a-x).$$

Nous avons tracé la courbe  $x = f(t)$  donnant le nombre de moles de composé ayant disparu en fonction du temps, d'où graphiquement nous avons calculé  $\frac{dx}{dt}$  représentant la pente de la courbe à un instant déterminé.

Ayant fait varier  $n$  de 1 : 1,1 ; 1,2 ... à 2 nous avons conservé la valeur qui nous donnait un  $k_n$  constant.

La concentration initiale  $a$  ne peut pas être connue directement, car, dès sa préparation et au voisinage de 0° C, le dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène se décompose spontanément. Nous prenons comme temps-origine l'instant où la solution de dibromure d'anthracène atteint la température à laquelle nous faisons les mesures, une purge ayant été faite pour éliminer l'acide bromhydrique dégagé au cours des

préparatifs. Lorsque la manipulation est terminée nous chauffons à 100° C la solution pour compléter la décomposition et, après avoir évalué la quantité d'acide totale produite à partir du temps origine, nous en déduisons la concentration initiale, sachant que :



Le gaz bromhydrique qui se dégage est entraîné à l'aide d'un courant d'azote sec d'un débit constant de 6 litres par heure.

Auparavant, nous avons vérifié que l'acide bromhydrique ne réagit pas avec le solvant et ne s'y dissout pas et que, de plus, le débit d'azote est tel que tout le gaz dégagé est entraîné au fur et à mesure qu'il se produit. Ce gaz est recueilli dans une solution de soude dont l'excès est titré à l'aide d'acide chlorhydrique. Les solvants employés sont le chlorobenzène et le nitrobenzène. Les concentrations initiales sont de l'ordre de 0,05 mole par litre. Nous avons étudié la réaction à 30°, 40° et 45°.

**Résultats.** — Il semble que l'on ne puisse pas établir de conclusions très précises.

A 30° C l'ordre de la réaction semble être voisin de 1,1 avec une constante de vitesse voisine de 0,022 (tableau I).

A 40° C l'ordre de la réaction est voisin de 1,2 avec une constante de vitesse voisine de 0,04 (tableau II).

A 45° C l'ordre de la réaction est voisin de 1,7 avec une constante de vitesse légèrement supérieure à 0,13 (tableau III).

Aux températures plus élevées, la décomposition est trop rapide pour que l'on puisse faire une étude cinétique.

TABLEAU I (température = 30° C).

Temps minutes	HBr total 10 <sup>-2</sup> g	$x$	$(a - x)$	$\log (a - x)$	$\log \frac{dx}{dt}$	$K_{1,1}$
10	9,31	0,0053	0,0437	2,640	4,832	0,021
30	25,51	0,0157	0,0333	2,522	4,754	0,024
50	38,4	0,0238	0,0252	2,401	4,53	0,019
70	48,4	0,0299	0,0191	2,281	4,453	0,022
90	56,59	0,0351	0,0139	2,149	4,37	0,025
110	62,8	0,0389	0,0101	2,004	4,133	0,021
130	66,8	0,0412	0,0078	3,892	4,021	0,022
150	69,52	0,0429	0,0061	3,785	5,941	0,023
170	72	0,0443	0,0047	3,672	5,831	0,024
210	75,75	0,0462	0,0028	3,44	5,569	0,024

TABLEAU II (température = 40° C).

Temps minutes	HBr total 10 <sup>-2</sup> g	$x$	$(a - x)$	$\log (a - x)$	$\log \frac{dx}{dt}$	$K_{1,2}$
10	14,28	0,011	0,035	2,546	4,872	0,041
30	30	0,0225	0,0235	2,372	4,650	0,040
50	40	0,0296	0,0164	2,215	4,440	0,038
70	45,5	0,0338	0,0122	2,086	4,287	0,039
110	52,8	0,0396	0,0064	3,806	5,951	0,037
130	55,2	0,0411	0,0049	3,694	5,872	0,041
150	57,6	0,422	0,0038	3,58	5,712	0,042

TABLEAU III (température = 45° C).

Temps minutes	HBr total 10 <sup>-2</sup> g	$x$	$(a - x)$	$\log (a - x)$	$\log \frac{dx}{dt}$	$K_{1,7}$
30	16,2	0,0118	0,0198	2,298	4,276	0,144
50	20,3	0,0145	0,0171	2,233	4,116	0,132
70	23,4	0,0172	0,0144	2,16	4,008	0,137
90	25,8	0,0187	0,0129	2,111	5,941	0,142
110	27,7	0,0201	0,0115	2,061	5,816	0,130

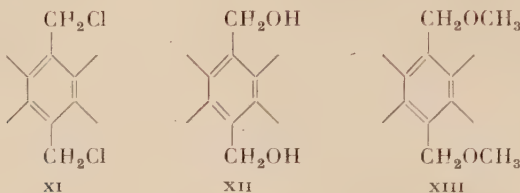
## CHAPITRE II

### Essais de synthèses à partir du bis(chlorométhyl)-9-10 anthracène.

Dans cette partie nous nous étions proposés de préparer différents dérivés anthracéniques et, par plusieurs méthodes d'hydrogénation, les dérivés correspondants de la série du dihydro-9-10 anthracène.

Le bis(chlorométhyl)-9-10 anthracène (XI) a déjà été préparé par plusieurs auteurs (6) à (12). Nous avons précisé quelques points de détail

pratiques et nous insistons, avec d'autres, sur les inconvénients de sa manipulation car il est très irritant pour la peau et provoque de petits œdèmes.



Par l'intermédiaire du dérivé acétylé, le *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène conduit au *bis*(hydroxyméthyl)-9-10 anthracène (xii) lui aussi déjà connu <sup>(6)</sup>. Nous avons essayé différentes méthodes d'hydrogénation sur ce diol. L'hydrogène naissant par action du sodium sur un alcool, laisse le produit inchangé. L'hydrogénation catalytique, en présence de nickel de Raney, nous a conduit à deux produits fortement hydrogénés, mais qu'il nous a été impossible d'identifier. Ces deux composés possèdent les caractères dihydro-anthracéniques : grande solubilité dans les solvants organiques, absence de coloration, absorption dans l'ultra-violet analogue à celle du dihydro-9-10 anthracène, non-fluorescence des solutions. On obtient probablement d'abord l'hydrogénation en position méso, puis la saturation des noyaux latéraux. Métayer <sup>(25)</sup> obtient le méthylol-9 anthracène par hydrogénation sous pression et à froid de l'anthraldéhyde-9 et le méthylol-9 dihydro-9-10 anthracène par hydrogénation à chaud du même aldéhyde, les noyaux latéraux de l'anthracène ne se saturant pas.

Nous n'avons pas continué l'étude de l'hydrogénation du *bis*(hydroxyméthyl)-9-10 anthracène car nous avons obtenu le diol dihydro-anthracénique par une autre voie (chap. IV).

L'hydrogénation du *bis*(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène (xiii) par l'hydrogène naissant et dans différentes conditions ne nous a pas donné le dérivé dihydro-anthracénique correspondant. Nous avons pu isoler le diméthyl-9-10 anthracène (xiv).

A partir du *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène nous comptons obtenir le diformyl-9-10 anthracène (xv). Nous avons d'abord employé la méthode de Sommelet <sup>(26)</sup>, mais nous n'avons pu identifier aucun produit. Nous avons ensuite essayé de préparer le dialdéhyde par la méthode de Grimaux et Lauth <sup>(27)</sup>. Nous avons constaté que dans l'eau il n'y avait aucune réaction de même que dans le mélange hydro-

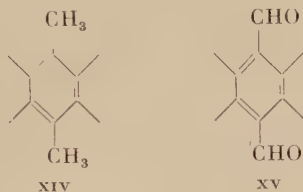
<sup>(25)</sup> M. MÉTAYER, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 614.

<sup>(26)</sup> M. SOMMELET, *Bull. Soc. Chim.*, 1913 [4], **13**, 1085 ; 1914 [4], **15**, 443.; *C. R.*, 1913, **157**, 852.

<sup>(27)</sup> E. GRIMAUX et Ch. LAUTH, *Bull. Soc. Chim.*, 1867 [2], **7**, 106.



acétique à 50 p. 100. Mais dans l'acide acétique pur il y a une oxydation très poussée qui conduit à l'anthraquinone.



Une nouvelle méthode d'oxydation <sup>(28)</sup> et <sup>(29)</sup> a été essayée : action du sel de sodium du nitro-2 propane, mais nous n'avons obtenu que des résultats négatifs.

Pour préparer des dérivés dihydro-anthracéniques, nous avons pensé appliquer la chlorométhylation au dihydro-9-10 anthracène. Les deux méthodes employées ne nous ont pas donné de résultats positifs. L'éther chlorométhylé laisse le produit de départ inchangé et l'action du gaz chlorhydrique et du formol n'aboutit qu'à des résines.

A la suite des multiples échecs que nous avons rencontrés dans cette deuxième partie, nous nous sommes orientés vers l'étude des dérivés métalliques de l'anthracène.

### Partie expérimentale.

**Bis(chlorométhyl)-9-10 anthracène**  $C_{16}H_{12}Cl_2$  (XI). — On a utilisé le procédé connu <sup>(6)</sup> à <sup>(8)</sup>. Signalons seulement qu'en partant de 50 g d'anthracène il faut faire passer le courant de gaz chlorhydrique, assez rapide, pendant 12 heures, à froid, puis chauffer ensuite pendant le même temps. Durant cette dernière opération, il y a formation d'une mousse abondante et il est conseillé de prendre un ballon possédant une large tubulure surmonté d'un réfrigérant droit très large également. Le bis(chlorométhyl)-9-10 anthracène doit être manipulé avec précaution car il cause de l'irritation cutanée. Rdt p. 100 = 80 à 90.  $F = 270^{\circ}-273^{\circ}$ .

**Bis(acétoxy méthyl)-9-10 anthracène**  $C_{20}H_{18}O_4$ . — Ce composé, déjà préparé par chauffage du dérivé chlorométhylé avec l'acétate de potassium et l'acide acétique <sup>(11)</sup>, a été préparé avec l'acétate de sodium en milieu acétique.  $F = 223^{\circ}-225^{\circ}$ .

**Bis(hydroxyméthyl)-9-10 anthracène**  $C_{16}H_{14}O_2$  (XII). — Nous avons suivi la méthode de Rio <sup>(6)</sup>.  $F = 303^{\circ}-304^{\circ}$ .

<sup>(28)</sup> G. DUPONT, R. DULOU et V. LÉON, *Bull. Soc. Chim.*, 1950 [5], **47**, 1313.

<sup>(29)</sup> H. B. HASS et M. L. BEUDER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1767.

**Bis(méthoxyméthyl)-9-10**  $C_{18}H_{18}O_2$  (xiii). — Ce composé a été préparé suivant la méthode de Rio par action du méthanol en présence de carbonate de calcium. Rdt p. 100 = 50 à 60.  $F = 182^{\circ}-184^{\circ}5$ . Dosage de méthoxyle ( $C_{18}H_{18}O_2$ ) : Calc. p. 100 : 23,30. — Tr. : 23,7.

### Essais d'hydrogénation du bis(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène.

1° Avec le sodium et l'alcool méthylique. — On dissout 2,8 g (0,0105 mole) de bis(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène dans 200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre bouillant. On ajoute, en maintenant à ébullition, 3 g de sodium par petites fractions de 0,2 g. Lorsque l'addition est terminée, on continue de chauffer à reflux pendant une heure. Après refroidissement, on verse le mélange réactionnel dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau. Il précipite un produit amorphe qui est filtré, lavé à l'eau et recristallisé dans le *n*-propanol. Ce produit est identique au produit de départ. On récupère ainsi 2,5 g de bis(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène.

2° Avec le sodium et l'alcool éthylique. — Dans une solution à l'ébullition de 5 g (0,019 mole) de bis(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène dans 250 cm<sup>3</sup> d'éthanol absolu on ajoute, par petites fractions de 1 g, 10 g de sodium. Lorsque tout le sodium a disparu on continue l'ébullition pendant deux heures. Le mélange réactionnel est filtré à chaud et laissé lentement refroidir. On récupère ainsi 4,5 g de produit initial non modifié.

3° Avec le sodium et l'alcool isoamylique. — Dans une solution bouillante de 5,5 g (0,02 mole) de bis(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène dans 250 cm<sup>3</sup> d'alcool isoamylique, on ajoute 6 g de sodium par fractions de 0,5 g. On chauffe ensuite à reflux pendant deux heures. Après refroidissement, on verse le milieu réactionnel dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau. On décante et on lave la solution amylique jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Le solvant est distillé sous pression de 15 mm de mercure. On récupère ainsi 0,8 g de cristaux jaunes.

$F = 177^{\circ}-179^{\circ}$ .

F mélangé avec bis(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène =  $150^{\circ}-154^{\circ}$ .

F mélangé avec diméthyl-9-10 anthracène =  $179^{\circ}-180^{\circ}$ .

F du diméthyl-9-10 anthracène =  $179^{\circ}-180^{\circ}$ .

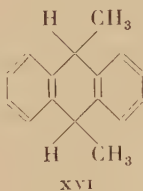
Les cristaux obtenus sont du diméthyl-9-10 anthracène (xiv). Rdt p. 100 = 19. Le reste du solvant laisse déposer une résine rouge.

Un deuxième essai d'hydrogénation avec le sodium et l'alcool isoamylique, mais en prolongeant l'ébullition à reflux pendant 4 heures, ne nous a pas donné trace de diméthyl-9-10 anthracène. Nous avons

obtenu des cristaux incolores qui semblent correspondre au diméthyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène. Rdt p. 100 = 25.  $F = 113^{\circ}\text{--}115^{\circ}$  (méthanol).

*Anal.* ( $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ ) : Calc. p. 100 : C, 92,25 ; H, 7,75. — Tr. : C, 92,80 ; H, 7,60.

Il y aurait deux isomères possibles du diméthyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xvi) : un isomère à haut point de fusion =  $130^{\circ}\text{--}131^{\circ}$  et un 2<sup>e</sup> à bas point de fusion =  $101^{\circ}$  (30). Malgré de nombreuses recristallisations dans différents solvants et une chromatographie sur alumine, nous n'avons jamais pu séparer deux produits. Le point de fusion intermédiaire est possible pour un mélange de deux isomères. Nous verrons dans la quatrième partie que le mélange des deux diacides anthracéniques, cis et trans, a un point de fusion intermédiaire.



4<sup>o</sup> Avec le sodium et l'éthylène-glycol. — Une solution de 5 g de bis(méthoxyméthyl)-9-10 anthracène dans 250 cm<sup>3</sup> de glycol est traitée à l'ébullition par 12 g de sodium ajouté par fractions de 1 g. Lorsque tout le sodium a disparu, on continue le reflux pendant 2 heures. Après refroidissement, le mélange réactionnel est versé dans 500 cm<sup>3</sup> d'eau. Il se forme un précipité jaune qui, filtré et repris par 300 cm<sup>3</sup> d'éthanol bouillant, ne donne que des résines jaunâtres.

### Hydrogénation du bis(hydroxyméthyl)-9-10 anthracène (xii).

1<sup>o</sup> Hydrogénation par l'hydrogène naissant. — Une suspension de 2 g de diol (xii) dans 200 cm<sup>3</sup> d'alcool iso-amyle bouillant est traitée par 7 g de sodium. Après l'addition du sodium, le milieu réactionnel est devenu homogène. On continue l'ébullition pendant une heure et demie. Au refroidissement, il précipite quelques cristaux jaunes qui sont identiques au produit initial. Le filtrat est traité par 200 cm<sup>3</sup> d'eau. Après décantation et plusieurs lavages à l'eau jusqu'à neutralité

(30) G. M. BADGER, M. L. JONES et R. S. PEARCE, *J. Chem. Soc.*, 1950, 1700.

des eaux de lavage, l'alcool est distillé sous vide. On récupère encore quelques traces du diol de départ. En continuant la concentration on n'obtient que des résines dont on ne peut rien tirer.

**2° Hydrogénation catalytique.** — L'hydrogénation a été effectuée en présence de nickel de Raney.

On met en suspension dans 250 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu 2,5 g (0,0105 mole) de diol (XII) et du nickel de Raney fraîchement préparé. On soumet à l'hydrogénation sous une pression de 140 kg/cm<sup>2</sup> à une température de 120° pendant 2 heures. Quand l'opération est terminée on obtient après filtration du nickel de Raney une solution alcoolique incolore : tout le produit organique s'est dissous. Par évaporation du solvant, il précipite de belles aiguilles blanches.  $F = 145^{\circ}\text{--}146^{\circ}$ ; poids = 2 g. A la fin de la cristallisation fractionnée, on obtient un produit très légèrement coloré en jaune et qui fond dès la température ordinaire : poids = 0,5 g. Tout le diol a été transformé.

Les cristaux blancs n'ont pas pu être identifiés. Ils présentent les caractères des composés dihydro-9-10 anthracéniques : forte solubilité, absence de coloration, non-fluorescence des solutions, absorption dans l'ultra-violet analogue à celle du dihydro-9-10 anthracène.

Une hydrogénation conduite sous une pression de 90 kg/cm<sup>2</sup> à 110° a transformé le diol en un produit blanc très soluble dans l'alcool, de point de fusion = 203°. Ce composé présente, lui aussi, les caractères des dérivés dihydro-9-10 anthracéniques.

*Anal.* : Tr. p. 100 : C, 80 ; H, 1.

Cela pourrait correspondre à un monoalcool très hydrogéné sur les noyaux latéraux.

Une hydrogénation effectuée sous une pression de 110 kg/cm<sup>2</sup> à la température de 110° nous a donné les deux produits en quantités sensiblement égales.

### Essais de chlorométhylation du dihydro-9-10 anthracène.

**1° Action de l'éther chlorométhylrique**  $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2\text{Cl}$ . — Une solution de 5 g d'éther chlorométhylrique dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide acétique est introduite goutte à goutte dans une solution de 5 g (0,028 mole) de dihydro-9-10 anthracène dans 200 cm<sup>3</sup> d'acide acétique additionné de 2 cm<sup>3</sup> d'anhydride acétique. La température est maintenue à + 10° C. Quand tout le réactif a été ajouté, on continue encore l'agitation pendant une heure.

Le solvant est distillé sous 15 mm de mercure ; on récupère la totalité du produit initial inchangé.

Lorsque l'on fait la réaction en présence de chlorure de zinc on récupère également la quasi-totalité du produit de départ.

En présence de chlorure stannique il y a formation d'une résine noire et l'on ne récupère que 50 p. 100 du dihydro-9-10 anthracène.

**2° Action du gaz chlorhydrique et du formaldéhyde.** — On fait passer, pendant 2 heures, un courant de gaz chlorhydrique dans une suspension de 20 g de dihydro-9-10 anthracène dans 130 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré ( $d = 1,19$ ) contenant 70 cm<sup>3</sup> de formol à 40 p. 100 et 50 g de chlorure de zinc fondu. Le passage du gaz a lieu à froid. Ensuite on porte à l'ébullition à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement il surnage une huile brune qui est extraite au benzène. La solution benzénique est lavée avec une solution à 5 p. 100 de bicarbonate de sodium puis 3 fois avec de l'eau. On sèche sur chlorure de calcium et le benzène est éliminé par distillation. On n'obtient qu'une résine de couleur foncée non cristallisable.

En remplaçant la solution aqueuse de formol par le trioxyméthylène, on récupère le produit de départ inchangé dans sa totalité.

**Oxydation du bis(chlorométhyl)-9-10 anthracène (xi) (méthode de Lauth et Grimaux).** — On porte à l'ébullition à reflux pendant 3 heures une solution de 5 g de bis(chlorométhyl)-9-10 anthracène dans 150 cm<sup>3</sup> d'acide acétique contenant 10 g de nitrate cuivrique. Dès le début, il y a dégagement de vapeurs nitreuses.

Après refroidissement il se dépose de longues aiguilles jaune pâle. On filtre et on lave à l'eau pour éliminer le sel de cuivre. Après concentration du filtrat acétique on obtient au total 1,2 g d'antraquinone. Rdt p. 100 = 30.  $F = 286^{\circ}$ - $287^{\circ}$ .

**Essai d'oxydation du bis(chlorométhyl)-9-10 anthracène avec le sel de sodium du nitro-2 propane.** — On traite à l'ébullition pendant trois heures et demie 11 g (0,04 mole) de bis(chlorométhyl)-9-10 anthracène en suspension dans 120 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique par 2 g de sodium et 11,6 g de nitro-2 propane. On sépare un produit minéral d'un filtrat qui, versé dans l'eau, ne donne que des résines.

**Essai de préparation du diformyl-9-10 anthracène (xv) par la méthode de Sommelet.** — On porte à l'ébullition pendant 12 heures une suspension de 10 g de bis(chlorométhyl)-9-10 anthracène dans 600 cm<sup>3</sup> de mélange hydroalcoolique à 50 p. 100 contenant 58 g d'hexaméthylène-tétramine. On filtre à chaud un important insoluble et on le sèche sous vide au dessiccateur. Il ne contient plus trace de chlore. Une partie du produit ainsi obtenu est traitée par une solution hydro-alcoolique de bisulfite de sodium. On n'arrive pas à isoler de



combinaison bisulfite. La deuxième partie du produit est soumise à des essais de recristallisation dans différents solvants organiques, mais on ne récupère que des résines.

### CHAPITRE III

## Condensations à partir des dérivés disodé et dilithié de l'anthracène.

Nous avons utilisé les complexes disodé et dilithié de l'anthracène en vue de préparer de nouveaux composés dihydro-anthracéniques, par condensation avec des dérivés halogénés, carbonylés, des esters et des nitriles.

Les dérivés métalliques sont très faciles à préparer, par action directe du métal sur l'anthracène au sein de l'éther.

Les dérivés disodé et dilithié comprennent une proportion de radicaux libres plus ou moins importante. Des études physico-chimiques ont été faites sur les complexes métalliques solides et en solution étherée <sup>(31)</sup> et <sup>(32)</sup>. La composition du complexe varie de  $M_1An$  à  $M_2An$  ( $M$  = sodium ou lithium,  $An$  = anthracène).

Les complexes sont très sensibles à l'action de l'eau et de l'air. Ils sont fortement colorés : le dihydro-9-10 anthracène-disodium-9-10 est bleu noir, en solution étherée, et le dilithium est bleu-violet. Cette forte coloration est caractéristique des radicaux libres. L'étude des propriétés magnétiques montre que le diamagnétisme dû aux électrons  $\pi$  de l'anthracène diminue pour laisser la place au paramagnétisme qui augmente avec la fraction molaire du métal. De plus, pour un complexe de composition déterminée  $M_xAn$  ( $1 < x < 2$ ), la susceptibilité paramagnétique croît en fonction inverse de la température. Ce phénomène est expliqué par la formation de radicaux libres, déjà signalée par Schlenk dès 1914 <sup>(33)</sup>. Des études polarographiques et potentiométriques montrent qu'il s'agit de radicaux libres négatifs.

La nature des liaisons chimiques entre le métal et l'anthracène a également été étudiée.

---

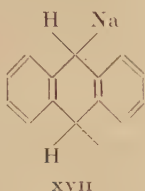
<sup>(31)</sup> W. A. HOLMES-WALKER et A. R. UBBELOHDE, *J. Chem. Soc.*, 1954, 720.

<sup>(32)</sup> D. E. PAUL, D. LIPKIN et S. I. WEISSMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 116.

<sup>(33)</sup> W. SCHLENK, J. APPENRODT, A. MICHAEL et THAL, *Ber. chem. Gesells.*, 1914, **47**, 473.

La structure est partiellement ionique. Il y aurait un transfert électronique non stœchiométrique entre les atomes alcalins et l'hydrocarbure. Dans le complexe à l'état solide la structure présente des analogies avec les solutions solides. Dans le cas du dérivé disodé de l'anthracène, la solution solide peut être constituée par un assemblage géant d'atomes de sodium neutres et ionisés et de molécules d'anthracène neutres et négatives. Suivant les méthodes de préparation la distribution des atomes de métal et de valences libres peut varier.

Le radical libre aurait la formule (xvii) suivante :



Aucune quantité appréciable du radical libre de formule (xviii) n'est formée ou, s'il se forme, ce radical doit être facilement dissocié par l'excès de sodium.

A partir des dérivés disodé et dilithié de l'anthracène, il a déjà été effectué quelques synthèses : action de l'anhydride carbonique <sup>(3)</sup> <sup>(34)</sup>, des halogénures d'alcyles <sup>(35)</sup> et de différents autres réactifs <sup>(34)</sup> <sup>(36)</sup> <sup>(37)</sup>.

Nous avons essayé en premier lieu de faire réagir quelques halogénures autres que les halogénures d'alcyle, mais nous n'avons isolé aucun dérivé. Nous constatons seulement que tout le sodium est retrouvé sous forme de chlorure.

Avec les dérivés carbonylés nous avons observé que lorsqu'il y a un hydrogène mobile en  $\alpha$  de la fonction cétone ou aldéhyde, il y a un échange entre l'hydrogène acide de la forme énolique et le sodium du dérivé anthracénique avec formation d'une quantité plus ou moins importante de dihydro-9-10 anthracène. Après la décomposition par l'eau acidulée du milieu réactionnel, à la distillation on retrouve la quantité correspondante du dérivé carbonylé. A ce sujet des remarques ont déjà été faites par d'autres auteurs <sup>(34)</sup> et <sup>(36)</sup>.

Lors de l'addition du réactif carbonylé, nous avons noté, avec Rondestvedt et Nicholson <sup>(34)</sup>, qu'en général la coloration vire brusquement du bleu foncé au jaune (ou au vert) quand environ 70 p. 100 du réactif ont été ajoutés.

<sup>(34)</sup> C. S. RONDESTVEDT et I. NICHOLSON, *J. org. Chem.*, 1955, **20**, 345.

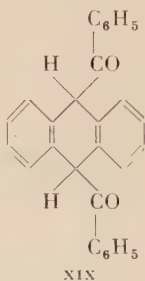
<sup>(35)</sup> B. M. MIKHAÏLOV, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1946, 619 ; 1949, 164.

<sup>(36)</sup> M. LERER, *Annales de l'Office national des Combustibles liquides*, 1933, 681.

<sup>(37)</sup> A. L. J. BECKWITH et W. A. WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1957, 1001.

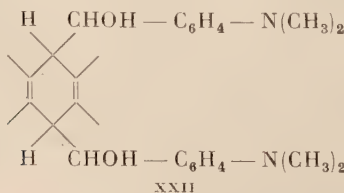
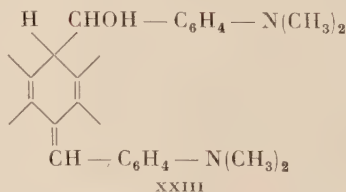
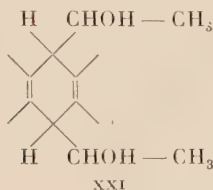
Lors de l'action de l'aldéhyde furoïque-2 et du *p*-nitrobenzaldéhyde, nous avons récupéré de faibles quantités d'acide furoïque-2 et *p*-nitrobenzoïque. Cette transformation d'aldéhyde en acide a peut-être été provoquée par l'action du sodium par une sorte de réaction de Cannizzaro (mais nous n'avons pas trouvé trace des deux alcools correspondants).

Par action du benzoate d'éthyle sur le dihydro-9-10 anthracène-disodium-9-10, Lerer <sup>(36)</sup> obtenait le dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène (XIX) sous forme d'une résine plus ou moins solide non cristallisable. Quant à nous, nous n'avons rien isolé (nous avons obtenu cette dicétone par une autre voie que nous décrivons dans la quatrième partie).



Nous avons eu, lors de l'action du formiate d'éthyle sur le dérivé disodé de l'anthracène, un phénomène de déshydrogénation avec retour à la structure anthracénique, phénomène que nous avons signalé dans la première partie. Nous avons obtenu le diformyl-9-10 anthracène (XXI).

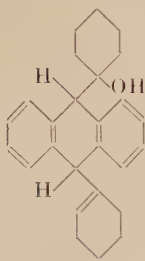
Par action de l'acétaldéhyde sur le dérivé disodé de l'anthracène et sur le dérivé dilithié nous avons préparé l'un des isomères du diol dihydro-anthracénique attendu, le *bis*(éthylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (XXI) qui donne un diacétate par action de l'anhydride acétique. Le spectre d'absorption dans l'infra-rouge montre une bande OH associée à l'état solide (liaison hydrogène).



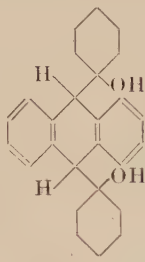
Le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde nous donne les deux isomères du *bis*(*p*-diméthylaminobenzylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxii) et deux autres produits dont l'un pourrait être un mono-alcool éthylénique (xxiii) ; le 2<sup>e</sup> n'a pu être identifié.

La cyclohexanone (avec le dérivé disodé) conduit à un mono-alcool éthylénique (xxiv), mais différents essais pour localiser la double liaison ont été négatifs.

Avec le lithium nous obtenons un produit correspondant au diol (xxv).



XXIV

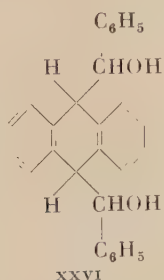


XXV

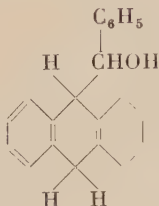
Dans ces trois réactions, les fonctions alcools ne donnent pas les dérivés caractéristiques classiques (sauf pour le diacétate du *bis*(éthylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène).

Le benzaldéhyde nous permet de préparer le *bis*(benzylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxvi) dont quelques dérivés caractéristiques ont été obtenus.

Nous obtenons également deux autres produits, mais de façon non reproductible, l'un fondant à 156°, l'autre à 297°. Tous deux correspondent au benzylol-9 dihydro-9-10 anthracène (xxvii). Par cryoscopie le composé à bas point de fusion a un poids moléculaire de 240 (calculé : 286). Quant au second, à haut point de fusion, on n'en peut rien conclure.



XXVI



XXVII

L'étude de l'absorption dans l'infra-rouge ne nous donne pas beaucoup de renseignements. On caractérise seulement la présence de liaison hydrogène dans les cristaux.

Les molécules sont trop complexes pour que nous puissions tirer des conclusions rigoureuses quant à l'absorption infra-rouge.

### Partie expérimentale.

**Préparation du dérivé disodé de l'anthracène.** — L'anthracène utilisé est recristallisé dans le toluène, puis purifié par lavages dans le benzène suivis d'une ébullition dans l'alcool absolu pour dissoudre le carbazole. Après un séchage rigoureux l'anthracène est broyé au mortier en une poudre très fine.

Le sodium est pulvérisé à l'aide d'un vibromixeur dans le xylène ou le toluène bouillant. Après refroidissement le toluène (ou le xylène) est décanté et la poudre de sodium (\*) est lavée deux fois à l'éther. On pulvérise le sodium dans le récipient qui servira à la réaction pour éviter de transvaser le métal qui, très divisé, est inflammable à l'air.

Après avoir essayé plusieurs modes d'agitation, on a observé que l'agitation magnétique donne un brassage anthracène-sodium très efficace, la réaction se faisant au sein de l'éther anhydre, le mélange étant hétérogène. Il apparaît une coloration bleu noir environ une minute après le début de l'opération. La réaction peut amener l'ébullition de l'éther. Au bout de 3 à 4 heures tout l'anthracène a réagi. L'appareillage est protégé contre l'humidité.

Le dihydro-9-10 anthracène-disodium-9-10 étant fragile, comme tous les dérivés métalliques, il est préparé chaque fois qu'il en est besoin pour faire une réaction.

**Préparation du dérivé dilithié.** — La préparation du dihydro-9-10 anthracène-dilithium-9-10 est identique à celle du dérivé disodé; seule diffère la pulvérisation du lithium. Le métal est pulvérisé dans du kérosène (P. E. 190°-240°) qui est ensuite, après refroidissement, soutiré à l'aide de la trompe à eau en présence de vapeurs d'éther.

L'éther de lavage est éliminé de la même manière.

**Action de l'éther chlorométhylque.** — On prépare une solution éthérée de dihydro-9-10 anthracène-disodium-9-10 à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium (5 p. 100 en excès). On ajoute goutte à goutte une solution de 12 cm<sup>3</sup> d'éther chlorométhylque (10 p. 100 en excès) dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Il y a une décoloration progressive cependant que la température augmente de 15° à 25°. Quand l'addition est terminée, on chauffe à reflux pendant 15 minutes. Tout le sodium a disparu. Il y a un insoluble qui est filtré et repris par l'eau.

(\*) Le diamètre des grains de sodium est de l'ordre de 0,1 mm.



Une partie se solubilise qui est du chlorure de sodium (quantité théorique). La partie non soluble dans l'eau est constituée par de l'anthracène.

La phase étherée est jetée sur de l'eau glacée légèrement chlorhydrique. Après décantation et plusieurs lavages, l'éther est séché sur du sulfate de sodium et distillé. On récupère 0,5 g d'anthracène (au total 40 p. 100 d'anthracène sont obtenus).

Il distille environ 1 cm<sup>3</sup> d'un liquide passant à 82° non identifié, mais dont le point d'ébullition correspond à celui de l'éther diméthylque du glycol  $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$ .

En fin de distillation, il ne reste que des résines.

**Action du chloral.** — Une solution de 6 cm<sup>3</sup> de chloral anhydre (10 p. 100 d'excès) dans 30 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre est ajoutée à une solution bouillant de dérivé disodé de l'anthracène préparée à partir de 10 g d'anthracène et de 2,7 g de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Quand l'addition est terminée on continue l'agitation pendant une heure.

Après refroidissement le milieu réactionnel est versé sur de la glace pilée légèrement chlorhydrique.

On récupère tout le sodium sous forme de chlorure et 4 g d'anthracène (40 p. 100). La queue de distillation de l'éther ne donne que des résines.

**Action du chlorure d'acétyle.** — Une solution de 10 cm<sup>3</sup> de chlorure d'acétyle dans 30 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte, à la température ordinaire, à une solution étherée de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. L'agitation est maintenue pendant une heure et demie après l'addition. La décoloration est très rapide. Le milieu hétérogène est versé sur de l'eau légèrement chlorhydrique.

Tout le sodium est passé sous forme de chlorure. On récupère 1,5 g d'anthracène (15 p. 100). Les queues de distillation du solvant ne donnent que des résines.

Une opération analogue faite à -15° C donne les mêmes résultats.

**Action du chloroformiate d'éthyle.** — Une solution de 10 cm<sup>3</sup> de chloroformiate d'éthyle dans 30 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte à une solution étherée de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. La température se maintient aux environs de 15° C. La décoloration est très rapide. L'agitation est continuée pendant une heure et demie après addition. On obtient un milieu hétérogène qui est filtré.

Le produit insoluble est constitué par du chlorure de sodium.

Le filtrat étheré est versé sur de l'eau glacée légèrement chlorhydrique. Après décantation et plusieurs lavages la phase étherée est

séchée sur sulfate de soude. On obtient 1,5 g d'anthracène (15 p. 100) et des résines.

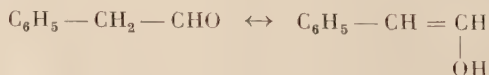
**Action du polyoxyméthylène.** — 5 g de polyoxyméthylène, sous forme de poudre, sont ajoutés par petites fractions à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Le milieu réactionnel est soumis à une forte agitation et porté à ébullition à reflux pendant 2 heures. La décoloration est complète. Après 15 heures de repos le mélange hétérogène est filtré. On récupère, après traitement de l'insoluble par l'eau, 5 g d'anthracène. La distillation de l'éther permet de retrouver 5 g d'anthracène. Au total, tout l'anthracène mis en œuvre dans cette réaction est récupéré.

**Action du formaldéhyde.** — On dépolymérise le polyoxyméthylène par chauffage à sec ; les vapeurs de formaldéhyde sont entraînées par un courant d'azote sec dans une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. La décoloration de la solution de complexe métallique est progressive et totale. Quand la réaction est terminée, le milieu réactionnel est versé dans de l'eau glacée légèrement chlorhydrique.

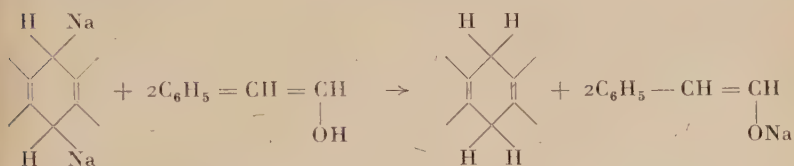
Après décantation et lavages à l'eau de la phase étherée, celle-ci est séchée sur sulfate de soude et distillée. On obtient ainsi 2 g d'anthracène (20 p. 100) et des résines.

**Action de l'aldéhyde phénylacétique.** — Une solution de 13 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde phénylacétique (10 p. 100 en excès) dans 30 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte à la température de 15° C dans une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Il y a décoloration du composé métallique. Après l'addition, on continue l'agitation pendant deux heures et demie. Le milieu réactionnel est versé dans de l'eau glacée légèrement chlorhydrique. Après décantation et lavages de la phase étherée, celle-ci est distillée et laisse déposer un mélange de 1 g d'anthracène et 1 g de dihydro-9-10 anthracène. En fin de distillation, il ne reste que des résines, dont on ne peut rien extraire par chromatographie sur alumine.

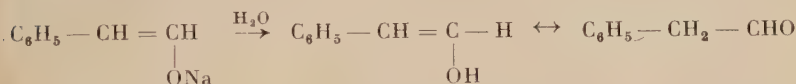
Les précautions contre l'humidité étant prises, la formation du dihydro-anthracène ne peut s'expliquer que par l'intervention de la forme énolique de l'aldéhyde qui possède un hydrogène mobile en  $\alpha$  de la fonction carbonylée :



L'hydrogène acide peut alors s'échanger avec le sodium du complexe métallique.



Le sel sodé de l'aldéhyde, sous l'influence de l'eau acidulée, régénérerait l'aldéhyde :



En fin de distillation de l'éther, on isole en effet quelques grammes de phénylacétaldéhyde correspondant à l'excès de réactif mis en jeu et à la quantité de dihydro-9-10 anthracène obtenue.

**Action de l'acétophénone.** — Une solution dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre de 14 cm<sup>3</sup> d'acétophénone (10 p. 100 en excès) est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé disodé préparé à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. La température est maintenue entre -15° et -12° C. La décoloration est presque immédiate et le milieu réactionnel est homogène. On continue l'agitation pendant 2 heures en laissant la température remonter jusqu'à 15° C. Les traces de sodium résiduel ayant été détruites par quelques centimètres cubes d'alcool à 60°, on verse sur eau glacée légèrement chlorhydrique. La phase étherée, après décantation et plusieurs lavages à l'eau, est séchée sur sulfate de soude et distillée. On obtient 4,5 cm<sup>3</sup> de cétone, 1 g d'anthracène (10 p. 100), 2,5 g de dihydro-9-10 anthracène et des résines.

La présence du dihydro-anthracène peut être expliquée, comme précédemment, par l'intervention de la forme énolique de la cétone qui possède un hydrogène mobile en  $\alpha$ .

**Action de l'aldéhyde heptylique.** — Une solution étherée de 32 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde heptylique (10 p. 100 d'excès) est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 20 g d'anthracène et 5,4 g de sodium dans 500 cm<sup>3</sup> d'éther. La température est maintenue entre 0° et 5° C. Il y a décoloration progressive. On continue d'agiter pendant 2 heures après l'addition. Le mélange homogène est versé dans de l'eau glacée légèrement chlorhydrique.

Après décantation et plusieurs lavages à l'eau, la phase étherée est

distillée. On recueille 0,5 g d'anthracène, 9 g de dihydro-9-10 anthracène (45 p. 100) et de l'aldéhyde heptylique. En fin de distillation, il n'apparaît que des résines.

**Action de l'aldéhyde *o*-anisique.** — Une solution éthérée de 14,5 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde anisique (5 p. 100 d'excès) est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. La température est maintenue à — 15° C. La décoloration a lieu progressivement. On continue l'agitation pendant une heure après la fin de l'addition. Le milieu réactionnel est alors versé dans de l'eau légèrement chlorhydrique. La phase éthérée est décantée, lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium et distillée. On obtient 2,5 g d'anthracène (25 p. 100) et des résines.

**Action de l'aldéhyde *p*-anisique.** — On fait tomber goutte à goutte une solution éthérée de 14,5 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde *p*-anisique dans une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther, la température étant maintenue entre — 17° et — 15° C. Le milieu réactionnel est ensuite décomposé par de l'eau légèrement chlorhydrique. La phase éthérée, après décantation et plusieurs lavages à l'eau, est séchée sur sulfate de sodium et distillée. On récupère 0,8 g d'anthracène (8 p. 100) et une résine rouge très dure (analogue à du verre).

**Action du furfural.** — On ajoute goutte à goutte une solution éthérée de 10 cm<sup>3</sup> de furfural (5 p. 100 en excès) à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, la température étant maintenue à — 15° C. Après addition, l'agitation continue pendant une heure. La coloration passe du bleu noir au rose orangé. Le milieu réactionnel est décomposé par de l'eau chlorhydrique.

La fraction éthérée donne par distillation 1 g d'anthracène et 1 g d'acide furoïque. En fin de distillation il n'apparaît que des résines.

**Action de l'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque.** — Une solution toluénique de 8,5 g d'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 5 g d'anthracène et 1,4 g de sodium dans 200 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. La coloration ne change pas. La température est de — 10° C. Après 12 heures d'agitation le milieu réactionnel est repris par de l'eau acidulée. On retrouve après distillation de la phase éther-toluène 1 g d'anthracène (20 p. 100), des résines et des traces d'acide *p*-nitrobenzoïque.

Dans ces deux dernières réactions, nous ne pouvons pas expliquer d'une manière précise la formation des acides furoïque et *p*-nitrobenzoïque à partir des aldéhydes correspondants. Nous pensons à l'action du sodium par une sorte de réaction de Cannizzaro.

**Action de l'aldéhyde cinnamique.** — Une solution éthérée de 16 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde cinnamique (10 p. 100 en excès) est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, la température variant de 0° à 5° C. L'addition du réactif étant terminée, on continue l'agitation pendant 3 heures. On décompose le milieu réactionnel par de l'eau glacée légèrement chlorhydrique. Il y a un insoluble constitué par 3,5 g d'anthracène. Par distillation l'éther laisse déposer encore 2,5 g d'anthracène, soit récupération totale de 6 g (60 p. 100). En fin de distillation on n'obtient que des résines dont on ne peut rien extraire par chromatographie.

**Action du phtalimido-acétaldéhyde.** — Une suspension benzénique de 23 g de phtalimido-acétaldéhyde (10 p. en excès) est rapidement ajoutée à une solution de dérivé disodé préparé à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 250 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, la température étant maintenue entre 0° et 10° C. La coloration vire du bleu noir au vert. On continue l'agitation pendant 2 heures après la fin de l'addition.

Le milieu réactionnel est décomposé par de l'eau acidulée, l'éther est distillé et on obtient 2,2 g d'anthracène (22 p. 100), 5 g de dihydroanthracène (50 p. 100) et des résines.

La formation du dihydro-9-10 anthracène peut être expliquée par l'énolisation de l'aldéhyde, mais on ne retrouve pas trace de ce dernier après la réaction.

**Action de l'acétaldéhyde.** — 1° Essai avec le dérivé disodé, à — 10° C. — On a obtenu, en mettant en jeu 10 g d'anthracène, 1 g de produit blanc fondant à 225° C, après recristallisation dans le méthanol. Ce produit correspondrait à l'un des deux isomères du *bis*(éthylol)9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxi).

*Anal.* (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>) : Calc. p. 100 : C, 80,56 ; H, 7,51. — Tr. : C, 80,07 ; H, 7,67.

Le rendement en produit fondant à 225° est de 14 p. 100. Les queues de distillation donnent des traces de dihydro-9-10 anthracène (environ 2 à 3 p. 100) et des résines abondantes.

L'isocyanate de phényle et l'isocyanate d' $\alpha$ -naphtyle ne donnent aucun résultat dans différentes conditions de températures, de temps et de solvants.



*Diester acétique.* — L'anhydride acétique en présence de pyridine à l'ébullition donne des cristaux blancs qui sont recristallisés dans le méthanol,  $F = 134^{\circ} \text{C}$ .

*Anal.* ( $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4$ ) : Calc. p. 100 : C, 74,97 ; H, 6,86. — Tr. : C, 75,89 ; H, 6,93.

Indice de saponification : Calc. : 227. — Tr. : 209.

2<sup>o</sup> Essai avec le dérivé disodé, à  $-65^{\circ} \text{C}$ . — Afin de diminuer les quantités de résines obtenues précédemment, la condensation a été faite à  $-65^{\circ} \text{C}$  en refroidissant le milieu réactionnel au moyen d'un mélange neige carbonique-acétone.

Les résultats sont rigoureusement identiques.

3<sup>o</sup> Essai avec le dérivé dilithié, à  $-10^{\circ} \text{C}$ . — On a obtenu le même composé fondant à  $225^{\circ} \text{C}$  après recristallisation dans le méthanol et des traces d'un composé fondant aux environs de  $260^{\circ} \text{C}$ , non identifié.

**Action du *p*-diméthylaminobenzaldéhyde.** — Avec ce dérivé le mode opératoire est légèrement différent de celui utilisé habituellement. L'aldéhyde est dissous dans du toluène anhydre ou dans du tétrahydrofuranne.

De plus, lors de l'hydrolyse acide du milieu réactionnel, les composés susceptibles de se former passent dans la solution chlorhydrique et sont extraits par alcalinisation en présence d'un solvant approprié.

Deux essais ont été positifs, l'un en ajoutant l'aldéhyde en solution toluénique, l'autre en ajoutant l'aldéhyde en solution tétrahydrofurannique. Ces deux essais ont été faits avec le dérivé disodé et à  $-10^{\circ} \text{C}$ .

1<sup>o</sup> Aldéhyde dissous dans le toluène. — Le dérivé disodé a été préparé à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. Après la décomposition du milieu réactionnel par de l'eau chlorhydrique, la phase étherée, ne donne que des résines. La fraction aqueuse est alcalinisée par de l'ammoniaque en présence d'éther qui, par distillation, laisse déposer deux produits blancs :

l'un fond à  $185^{\circ} \text{C}$ , poids : 3 g,

l'autre fond à  $235^{\circ}\text{-}236^{\circ} \text{C}$ , poids : 1,5 g.

Les analyses donnent les résultats suivants :

1<sup>er</sup> produit,  $F = 185^{\circ}$ . Tr. p. 100 : C, 79,83 ; H, 7,17 ; N, 5,93.

2<sup>e</sup> produit,  $F = 235^{\circ}\text{-}236^{\circ}$ . Tr. p. 100 : C, 79,89 ; H, 7,06 ; N, 6,03.

Les deux correspondent au *bis*(*p*-diméthylaminobenzylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxii),  $C_{32}H_{34}O_2N_2$ . P. M. = 478,64.

Calc. p. 100 : C, 80,29 ; H, 7,16 ; N, 5,85.

Les deux diols obtenus seraient peut-être les deux isomères *cis* et *trans*.

Les rendements sont de : 14 p. 100 pour le premier et 7 p. 100 pour le second.

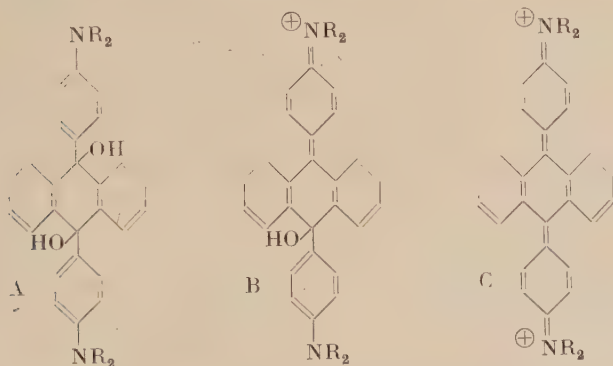
Dans cette réaction, on obtient un autre produit non identifié de point de fusion étalé (148° à 155° C).

Le diol (F = 185°) a été soumis à un essai de déshydratation par l'action du sulfate acide de potassium en milieu benzénique. On obtient des cristaux jaunes qui sont recristallisés dans l'alcool à 95°, F = 250° C. Ils n'ont pu être identifiés.

Ce diol est dissous dans l'acide acétique. Par addition, goutte à goutte, d'acide sulfurique concentré, il se développe une coloration violette très intense et une fluorescence bleue. Par addition de soude, la teinte disparaît progressivement et il se forme un précipité blanc identique au produit initial.

Un phénomène analogue a été étudié par A. Étienne et J. C. Arcos<sup>(38)</sup> en ce qui concerne les diquinols méso-aminodiphénylanthracéniques.

Ces diquinols sont halochromes (coloration avec les acides forts).

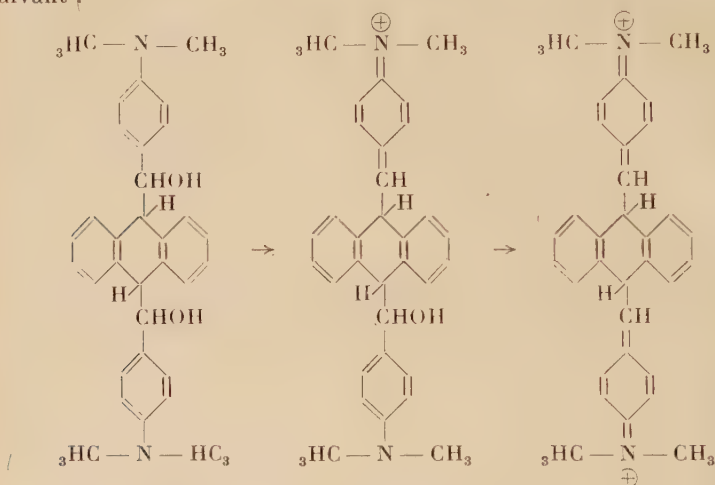


Avec une solution acétique des diquinols A, on constate une halochromie jaune avec un peu d'acide sulfurique. Cette coloration est due vraisemblablement à la formation de l'ion coloré B. Si l'on augmente la quantité d'acide sulfurique la coloration vire au rouge ; celle-ci serait alors imputable aux deux ions du type fuchsinomonium C. Avec une quantité encore plus grande d'acide sulfurique la teinte est violette. Cette couleur serait due à la structure purement diphenyl-

(38) A. ÉTIENNE et J. C. ARCOS, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 727.

anthracénique, les groupements aminés étant alors complètement salifiés. Par dilution des solutions acides violet foncé de A on revient par l'intermédiaire de C à B et par alcalinisation on régénère les diquinoxils respectifs.

En ce qui nous concerne, nous pouvons peut-être envisager le schéma suivant :



2° Aldéhyde dissous dans le tétrahydrofuranne. — La phase aqueuse légèrement chlorhydrique laisse déposer assez rapidement un abondant précipité blanc qui est lavé par de l'éther,  $F = 176^{\circ}$  + décomposition, poids = 13 g. Ce produit n'a pas pu être identifié.

Après alcalinisation de la fraction aqueuse par de l'ammoniaque en présence d'éther, on obtient deux produits.

Le premier fond à  $188^{\circ}$  C, poids = 29 g (la réaction ayant été faite à partir de 40 g d'anthracène). Ce composé est identique à celui obtenu dans la première préparation.

En cours de distillation, l'éther laisse déposer d'autres cristaux blancs,  $F = 248^{\circ}$ - $250^{\circ}$  C, poids = 16 g. Ces cristaux sont recristallisés dans le benzène,  $F = 258^{\circ}$ - $259^{\circ}$  C.

*Anal.* — Tr. p. 100 : C, 84,46 ; H, 7,21 ; N, 5,99.

Ce produit pourrait correspondre au mono-alcool éthylénique de formule (xxiii),  $C_{32}H_{32}ON_2$ , P. M. = 460,62.

*Calc.* p. 100 : C, 83,44 ; H, 7,0 ; N, 6,08.

Ces cristaux sont insolubles dans l'éther, l'alcool à  $95^{\circ}$ , très solubles dans le benzène bouillant.

Dans l'acide acétique la solution est incolore à froid et vire au bleu-

vert à chaud ; la solution acétique vire de la même manière à froid par addition d'acide sulfurique.

Les queues de distillation donnent des résines et des traces d'anthracène.

**Action de la cyclohexanone.** — 1<sup>o</sup> Action sur le dérivé disodé de l'anthracène, à  $-10^{\circ}$  C. — La quantité de cyclohexanone mise en jeu est de 10 p. 100 supérieure à la théorie. Lors de la distillation du solvant, on récupère environ 50 p. 100 de la quantité initiale de réactif. Les résultats ne varient pas si l'on ajoute 2 ou 3 fois plus de réactif. Il ne réagit qu'environ une molécule de cétone pour une molécule d'anthracène.

Nous récupérons 50 p. 100 de dihydro-anthracène qui, présentant sensiblement les mêmes solubilités qu'un des composés obtenus, rend très difficile sa purification. La formation du dihydro-anthracène peut être expliquée par l'énolisation de la cétone.

Après la décomposition du milieu réactionnel par l'eau acidulée, on obtient par distillation de l'éther un produit blanc. La purification la plus efficace consiste à entraîner à la vapeur d'eau le dihydro-9-10 anthracène et à soumettre la fraction non entraînée à une sublimation sous 0,1 mm de mercure. Dans ces conditions on obtient des cristaux blancs très solubles dans les solvants organiques,  $F = 136,5^{\circ}$  C.

*Anal.* ( $C_{26}H_{30}O$ ) : Calc. p. 100 : C, 87,10 ; H, 8,43. — Tr. : C, 87,77 ; H, 8,04. L'analyse correspond au composé de formule (xxiv).

Si cette hypothèse est valable les rendements varient de 15 à 20 p. 100. L'indice d'iode ne donne aucun résultat.

Le test de double liaison est positif avec le tétranitrométhane.

L'oxydation acéto-chromique et l'ozonolyse donnent de l'anthraquinone quelles que soient les conditions de réaction.

L'action de l'anhydride acétique, seul, ou en présence de pyridine, à l'ébullition, ne donne rien, de même que l'anhydride phtalique.

Aucune réaction avec l'isocyanate de phényle et l'isocyanate d' $\alpha$ -naphthyle.

La déshydratation par l'anhydride phosphorique ou le sulfate acide de potassium conduit à des résines.

2<sup>o</sup> Essai avec le dérivé disodé de l'anthracène, à  $-70^{\circ}$  C. — Les résultats sont identiques aux précédents.

3<sup>o</sup> Essai avec le dérivé dilithié de l'anthracène, à  $-10^{\circ}$  C. — A partir de 5 g d'anthracène on obtient 1 g d'un produit blanc,  $F = 236^{\circ}$ - $236,5^{\circ}$  C, et des résines.

*Anal.* ( $C_{26}H_{32}O_2$ ) : Calc. p. 100 : C, 82,93 ; H, 8,56. — Tr. : C, 82,23 ; H, 8,67. L'analyse correspond au composé de formule (xxv).

Ce produit ne donne aucun des dérivés caractéristiques des alcools. La déshydratation conduit à des résines.

**Action du benzaldéhyde.** — 1<sup>o</sup> Essai avec le dérivé disodé de l'anthracène, à  $-10^{\circ}\text{C}$  : synthèse du *bis*(benzylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène. — Dans tous les essais effectués on obtient un produit blanc insoluble dans tous les solvants organiques,  $F = 229^{\circ}\text{--}230^{\circ}\text{C}$ , après plusieurs lavages par le benzène bouillant suivis par une sublimation à  $170^{\circ}$  sous 0,1 mm de mercure pour éliminer les dernières traces d'anthracène.

Ce composé correspond à un des deux isomères du *bis*(benzylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxvi).

*Anal.* ( $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ) : Calc. p. 100 : C, 85,68 ; H, 6,16. — Tr. : C, 85,20 ; H, 6,53.

Indice d'hydroxyle : Calc. : 286. — Tr. : 278.

La déshydratation par le sulfate acide de potassium ou l'anhydride phosphorique en milieu benzénique donne des cristaux blancs,  $F = 135^{\circ}\text{--}136^{\circ}\text{C}$ .

*Anal.* ( $\text{C}_{23}\text{H}_{20}$ ) : Calc. p. 100 : C, 94,33 ; H, 5,66. — Tr. : C, 94,24 ; H, 5,90.

**DIESTER ACÉTIQUE.** — L'action de l'anhydride acétique en présence de pyridine donne des cristaux blancs,  $F = 192^{\circ}\text{C}$ .

*Anal.* ( $\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{O}_4$ ) : Calc. p. 100 : C, 80,64 ; H, 5,93. — Tr. : C, 80,09 ; H, 6,02.

L'anhydride phtalique ne donne rien.

**PHÉNYLURÉTHANE.** — L'isocyanate de phényle donne un phényluréthane, cristaux blancs,  $F = 300^{\circ}\text{C}$ .

*Anal.* ( $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{N}_2$ ) : Calc. p. 100 : C, 79,97 ; H, 5,43 ; N, 4,44. — Tr. : C, 79,54 ; H, 5,57 ; N, 4,54.

L'oxydation acéto-chromique dans différentes conditions de températures, de concentrations et de solvants ne donne que de l'anthraquinone.

**DIESTER CHLORHYDRIQUE.** — L'action du pentachlorure de phosphore en milieu benzénique donne le dérivé chloré de l'alcool,  $F = 138^{\circ}\text{--}140^{\circ}\text{C}$ .

*Anal.* ( $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$ ) : Calc. p. 100 : C, 78,32 ; H, 5,17 ; Cl, 16,51. — Tr. : C, 78,68 ; H, 5,34 ; Cl, 16,23.

Les rendements en *bis*(benzylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène varient de 12 à 15 p. 100.

Au cours d'essais dans les mêmes conditions on obtient deux autres



produits, l'un fondant à  $156^{\circ}$ , l'autre à  $297^{\circ}$  ; de plus dans une réaction donnée on n'isole que l'un des deux.

Ces deux composés ne sont isolés qu'en très faibles quantités et ils n'ont pu être étudiés en détail.

Les analyses correspondraient à un mono-benzylol (xxvii).

*Anal.* ( $C_{21}H_{18}O$ ) : Calc. p. 100 : C, 88,08 ; H, 6,31. — Tr. : pour F :  $156^{\circ}$  : C, 87,49 ; H, 6,36 ; pour F :  $297^{\circ}$  : C, 87,91 ; H, 6,09.

ESTER ACÉTIQUE. — L'action de l'anhydride acétique en présence de pyridine sur le produit (xxvii) fondant à  $297^{\circ}$  donne l'ester acétique du mono-benzylol : cristaux blancs, F =  $271^{\circ}$ - $273^{\circ}$ .

*Anal.* ( $C_{23}H_{20}O_2$ ) : Calc. p. 100 : C, 84,11 ; H, 6,18. — Tr. : C, 83,44 ; H, 6,52.

Par cryoscopie dans le benzène on trouve pour le produit F =  $156^{\circ}$  un poids moléculaire de 240. On n'obtient aucun résultat pour le second composé.

L'isocyanate de phényle ne donne rien, de même que les essais de déshydratation.

Le produit fondant à  $156^{\circ}$  donne avec l'anhydride acétique en présence de pyridine des cristaux, F =  $161^{\circ}$  (point de fusion mélangé avec le produit de départ :  $130^{\circ}$ ), non identifiés.

Dans tous les essais effectués on obtient en fin de distillation une grande quantité de résines.

2° Essais avec le dérivé disodé à  $-70^{\circ}$  C. — Les résultats sont identiques aux précédents.

3° Essais avec le dérivé dilithié à  $0^{\circ}$  C. — Une réaction effectuée à partir de 5 g d'anthracène a donné 1,5 g de produit fondant à  $297^{\circ}$  C.

**Action du benzoate d'éthyle.** — Une solution éthérée de 16 cm<sup>3</sup> de benzoate d'éthyle est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre, la température étant maintenue à  $-75^{\circ}$ . L'agitation est continuée pendant 5 heures après la fin de l'addition.

Le milieu réactionnel est versé sur de l'eau légèrement chlorhydrique. Après distillation de l'éther on obtient 1 g d'anthracène (10 p. 100) et des résines.

**Action du benzonitrile.** — Une solution de 13 g de benzonitrile dans 30 cm<sup>3</sup> d'éther est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé

disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther, la température étant maintenue à — 70°.

Après décomposition du milieu réactionnel par de l'eau légèrement chlorhydrique, la phase étherée est distillée : on recueille 2,3 g d'anthracène et des résines. Par sublimation à 180° sous 0,5 mm de mercure on obtient 0,2 g d'antraquinone.

**Action de la N, N-diméthylformiamide.** — Dans une solution de dérivé disodé préparée à partir de 10 g d'anthracène et 2,7 g de sodium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre on fait tomber goutte à goutte 15 cm<sup>3</sup> de N,N-diméthylformiamide (60 p. 100 en excès) dissous dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther. La température est maintenue à — 70°. La coloration vire du bleu au vert. Après l'addition on continue l'agitation pendant 3 heures en laissant la température remonter jusqu'à 15°.

Le milieu réactionnel est décomposé par de l'eau légèrement chlorhydrique. La phase aqueuse ne donne rien ; la phase étherée, après avoir séché sur sulfate de sodium, est distillée et on obtient un mélange de résines et de cristaux. Par traitement au benzène on sépare 2,1 g d'anthracène et 2 g de dihydro-9-10 anthracène.

**Action du formiate d'éthyle.** — Une solution de 45 cm<sup>3</sup> de formiate d'éthyle dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther est ajoutée goutte à goutte à une solution de dérivé disodé préparée à partir de 40 g d'anthracène et 11 g de sodium dans 1 200 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre ; la température est maintenue entre — 65° et — 60°. Après l'addition on continue d'agiter pendant 6 heures en laissant la température remonter jusqu'à 15°.

Le milieu réactionnel est décomposé par de l'eau légèrement chlorhydrique. Après décantation et plusieurs lavages la phase étherée est séchée sur sulfate de sodium et distillée.

On obtient 4,8 g d'anthracène (12 p. 100) et de longues aiguilles rouge-orangé de point de fusion = 247°, poids = 3 g, identifiées comme étant du diformyl-9-10 anthracène (xv) déjà connu <sup>(39)</sup>.

*Anal.* (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) : Calc. p. 100 : C, 82,03 ; H, 4,31. — Tr. : C, 81,45 ; H, 4,84.

**2,4-DINITRO-PHÉNYLHYDRAZONE.**

*Anal.* (C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub>) : Calc. p. 100 : C, 56,56 ; H, 3,05. — Tr. : C, 56,20 ; H, 3,46.

Dans cette réaction, il y a eu une déshydrogénation inattendue.

---

<sup>(39)</sup> G. RIO et B. SILLON, *C. R.*, 1957, **244**, 623.

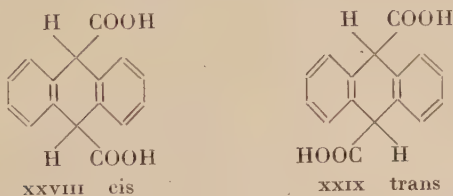
## CHAPITRE IV

## Synthèses à partir des acides mésodihydroanthracène dicarboxyliques.

Les acides mésodihydro-anthracènedicarboxyliques (xxviii et xxix) ont fait l'objet depuis 1914 de plusieurs travaux. Ils ont été décrits pour la première fois par W. Schlenk et ses collaborateurs <sup>(33)</sup> <sup>(40)</sup>. Ils ont fait l'objet d'un brevet pris par la Société du Pont de Nemours <sup>(41)</sup>. En 1941, H. Beyer et H. Fritsch <sup>(42)</sup> ne décrivent qu'un seul diacide et n'obtiennent qu'une seule série de dérivés.

Tous ces auteurs ne sont pas d'accord quant au nombre d'isomères et aux points de fusion.

En 1945, J. Mathieu <sup>(3)</sup> fait une mise au point définitive en isolant les deux isomères *cis* et *trans* et en préparant deux séries de dérivés *cis* et *trans* :



Depuis, les acides sont signalés dans plusieurs publications <sup>(34)</sup> <sup>(5)</sup>.

Nous avons préparé les deux acides en suivant deux modes opératoires légèrement différents.

L'action du gaz carbonique sur le dérivé disodé, d'après la méthode de Mathieu, en remplaçant le broyeur à boulets par une agitation magnétique, qui permet d'avoir un bon brassage anthracène-sodium, conduit aux mêmes résultats que l'auteur.

Tous les réactifs étant soigneusement rendus anhydres, la formation de dihydro-9-10 anthracène est difficile à expliquer. Le dérivé carbonaté qui prend naissance lors du passage du gaz carbonique peut enrober des particules de complexe métallique qui ne peut plus réagir et qui peut donner du dihydro-9-10 anthracène quand on reprend par l'eau qui dissout le sel de sodium des diacides.

<sup>(40)</sup> W. SCHLENK et BERGMAN, *Ann. der Chem.*, 1928, **463**, 322.

<sup>(41)</sup> U. S. P., n° 2 027 000.

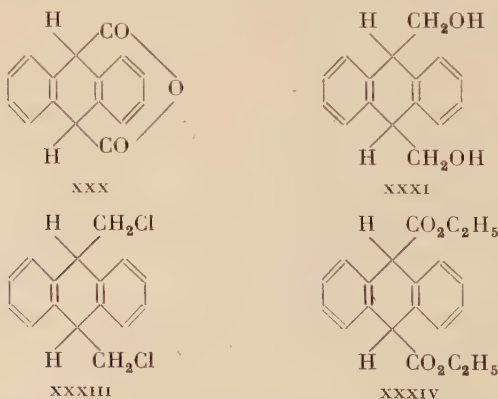
<sup>(42)</sup> H. BEYER et H. FRITSCH, *Ber. chem. Gesells.*, 1941, **74**, 494.

Lorsque l'on fait réagir le complexe métallique sur la neige carbonique, il n'y a plus formation de dihydro-9-10 anthracène, mais la quantité de mono-acide dihydro-anthracénique qui était d'environ 5 p. 100 dans la première méthode atteint 15 à 20 p. 100. Ceci a déjà été signalé par Rondestvedt et Nicholson <sup>(34)</sup>. De plus, la proportion de diacide cis est beaucoup plus importante et dans certaines manipulations on n'obtient pas d'isomère trans.

Que l'on emploie l'une ou l'autre méthode, la proportion de l'isomère cis dans le mélange est toujours plus importante que celle de l'isomère trans. Il en a été donné une explication théorique <sup>(5)</sup>.

Nous avons séparé les deux isomères par l'intermédiaire de l'anhydride interne (xxx) qui possède nécessairement une structure cis <sup>(3)</sup>. L'hydrolyse par la potasse alcoolique à 10 p. 100, pendant un temps très court, conduit au diacide cis (xxviii) qui se transforme en diacide trans (xxix) par l'action de la soude à 10 p. 100 à l'ébullition pendant plusieurs heures.

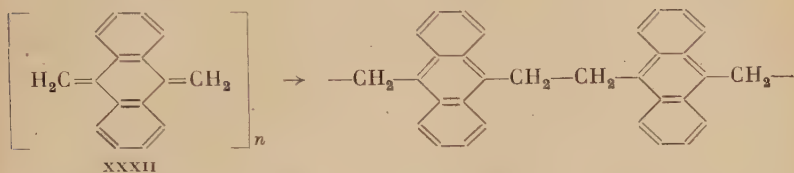
Nous avons préparé le *bis*(hydroxyméthyl)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxxI) par hydrogénation avec l'hydrure double de lithium et d'aluminium du diester éthylique cis (xxxiv) et du diacide cis. Nous pouvons attribuer la structure cis à ce diol car de telles hydrogénations (avec  $\text{LiAlH}_4$ ) ne modifient pas la configuration <sup>(43)</sup>. Par contre, nous n'avons pu obtenir l'isomère trans de ce diol :



En vue de préparer le diméthylène-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxxii) nous avons tenté de passer par l'intermédiaire du *bis*(chlorométhyl)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxxiii) et de déchlorhydrater ce produit. Mais nous nous sommes heurtés à des échecs quand nous avons voulu faire le dérivé chloré de l'alcool.

<sup>(43)</sup> D. S. NOYCE et D. B. DENNEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5743.

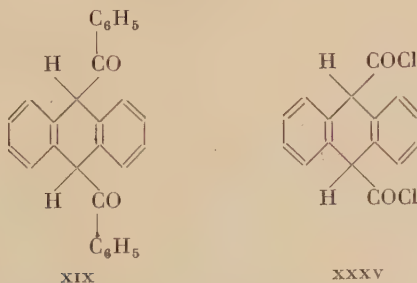
La déshydratation du diol conduit à des résines. Le dérivé attendu, *bis*(méthylène)-9-10 dihydro-9-10 anthracène, est certainement très instable avec une grande tendance à se polymériser par « aromatisation » du noyau central :



Nous avons un système de 4 doubles liaisons conjuguées qui doit être actif.

Lors de l'action du formiate d'éthyle sur le dérivé disodé de l'anthracène nous avons obtenu le diformyl-9-10 anthracène (xv) et non le dialdéhyde dihydro-anthracénique. Par la méthode d'hydrogénation de Rosenmund <sup>(44)</sup> nous avons essayé de l'obtenir à partir des chlorures d'acides (xxxv) facilement accessibles. Mais, malgré plusieurs essais faits dans différentes conditions, nous n'avons obtenu que des résines et de l'anthracène résultant du clivage des groupements chlorures d'acide.

Nous avons préparé le cis dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xix) par l'action du bromure de phényl-zinc sur le dichlorure d'acide cis. Ce composé a déjà été préparé par Rigaudy (<sup>4</sup>) mais en deux étapes. Rigaudy faisait en premier lieu le céto-ester par action du chlorure d'acide-ester et du bromure de phényl-zinc puis par l'intermédiaire du céto-chlorure cis arrivait au dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène. Ces deux étapes avaient pour but d'éviter les diréactions de l'anthracène qui sont complexes :



J. W. Cook <sup>(45)</sup> a obtenu un dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène en hydrogénant le dibenzoyl-9-10 anthracène par le zinc et l'acide

(<sup>44</sup>) *Organic Reactions*, t. IV, 362.

(45) J. W. COOK, *J. Chem. Soc.*, 1926, 1282, 1677.

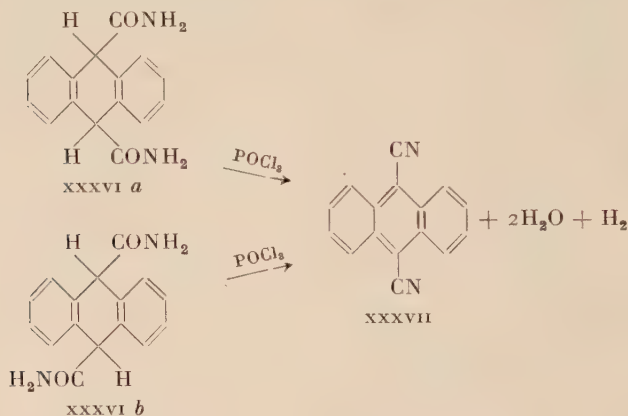


acétique. Son dérivé fond à 194°-195° alors que celui de Rigaudy fond à 170°-171° et le nôtre à 172°-173°. L'isomère à bas point de fusion est l'isomère *cis* et celui à haut point de fusion est l'isomère *trans*.

Le dichlorure du diacide *trans* n'a donné aucune réaction avec le bromure de phényl-zinc.

En vue d'établir la structure du *bis*(benzylol)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxvi) obtenu dans le chapitre précédent, nous avons essayé de le préparer par hydrogénation de la dicétone (xx). Il était intéressant d'utiliser l'hydruure double de lithium et d'aluminium car dans ce cas l'hydrogénation se fait sans changement de configuration. Mais nous n'avons obtenu qu'un produit blanc de point de fusion très étendu (90° à 130°) qu'il n'a pas été possible d'identifier.

Les deux diamides (xxxvi *a* et *b*), *cis* et *trans*, par action de l'oxychlorure de phosphore en présence de pyridine, d'après la méthode de R. Delaby<sup>(46)</sup>, donnent lieu à une réaction inattendue. La déshydratation s'accompagne d'une perte d'hydrogène et conduit au dicyano-9-10 anthracène (xxxvii) :



Pour vérifier l'identité du dicyano-9-10 anthracène ainsi obtenu, nous l'avons d'autre part préparé par l'action du cyanure de cuivre sur le dibromo-9-10 anthracène d'après la méthode utilisée par Dufraisse<sup>(47)</sup> en améliorant son rendement. Malgré le peu de réactivité du dinitrile, nous avons tenté quelques essais de synthèses. Le dinitrile réagit avec le sodium; il y a formation d'un complexe métallique, mais le dinitrile est régénéré lorsqu'on ajoute un réactif (iodure de méthyle, bromobenzène, chlorure d'acétyle ou eau). Nous n'avons pas obtenu d'amidines malgré l'emploi de plusieurs méthodes. Par hydro-

<sup>(46)</sup> R. DELABY, G. TSATSAS et X. LUSINCHI, *C. R.*, 1956, **242**, 2644.

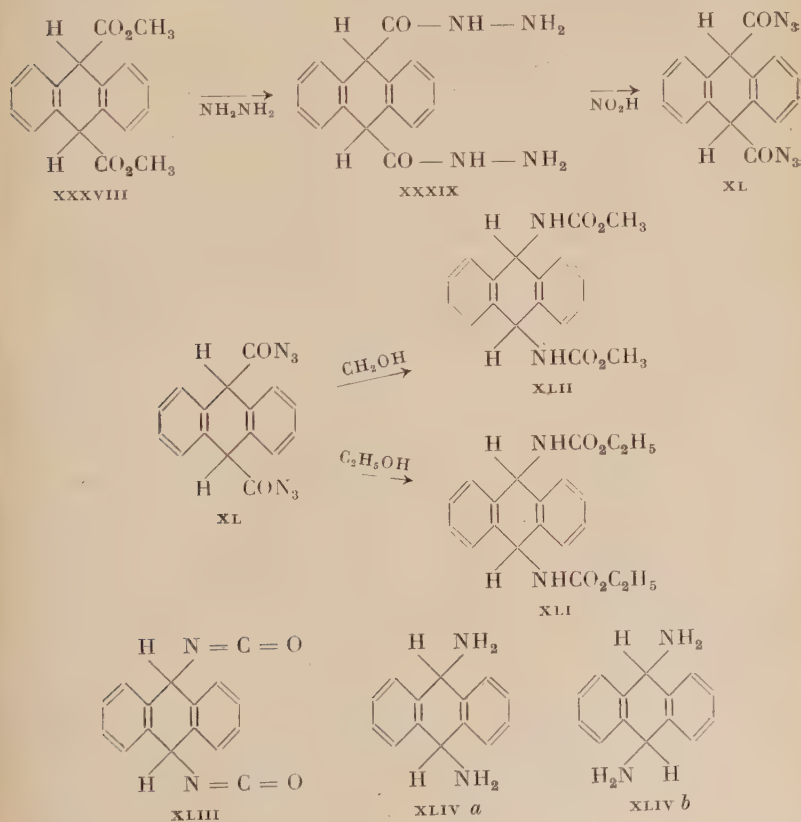
<sup>(47)</sup> Ch. DUFRAISSE et J. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 302.

génération catalytique, en présence de nickel de Raney, le dinitrile donne un produit fortement coloré, non identifié, de point de fusion peut net ( $160^{\circ}$  à  $230^{\circ}$ ). Il y a un dégagement d'ammoniac, ce qui nous a amené à penser à la formation d'un composé cyclique.

La dégradation d'Hofmann sur la diamide cis ne donne aucun résultat. Le produit de départ est en grande partie inchangé et on obtient quelques résines.

Beyer et Frisch (<sup>42</sup>) ont préparé un diacide mésodihydro-anthracène dicarboxylique qui était certainement un mélange des deux isomères cis et trans. A partir de ce diacide ils ont préparé un hydrazide. Nous avons repris la préparation des hydrazides dont nous avons obtenu les deux isomères cis et trans par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur les deux diesters méthyliques (xxxviii).

Par l'action du nitrite de sodium nous avons obtenu à partir des deux hydrazides deux azides cis et trans qui ont permis de préparer des carbamates d'éthyle (xli) et de méthyle (xlii) cis et trans :



Malgré plusieurs essais nous n'avons pas réussi à obtenir les isocyanates (XLIII) par réarrangement des azides <sup>(48)</sup>.

Nous avons tenté d'appliquer la dégradation de Curtius aux carbamates de méthyle (XLII) et d'éthyle (XLI) en vue de préparer les diamino-9-10 dihydro-9-10 anthracène cis et trans (XLIV *a* et *b*) mais, malgré différentes méthodes utilisées, nous n'avons abouti qu'à des échecs.

### Partie expérimentale.

**Préparation des acides dihydro-9-10 anthracène dicarboxyliques-9-10** (XXVIII et XXIX)  $C_{16}H_{12}O_4$ . — On a préparé les deux diacides de deux manières légèrement différentes.

1° **Action du gaz carbonique sur le dérivé disodé.** — Cette préparation est identique à celle décrite par Mathieu <sup>(3)</sup>. On fait passer rapidement un courant de gaz carbonique soigneusement desséché dans une solution étherée de dihydro-9-10 anthracènesodisodium-9-10 préparée à partir de 50 g d'anthracène purifié et 13,5 g de sodium (5 p. 100 en excès) dans 1 000 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre. La réaction est faite à la température ambiante.

Par distillation de la phase étherée on récupère environ 5 p. 100 d'anthracène et de 20 à 30 p. 100 de dihydro-9-10 anthracène.

La phase aqueuse alcaline est acidifiée par une solution à 50 p. 100 d'acide chlorhydrique en présence d'acétate d'éthyle. Celui-ci par distillation sous pression partielle (300 à 400 mm de mercure) donne de 50 à 60 p. 100 de composés acides. Par lavages à l'éther et purification à l'aide d'une solution à 5 p. 100 de bicarbonate de sodium on obtient un mélange des deux isomères cis et trans des deux diacides dihydro-anthracéniques et environ 3 à 5 p. 100 de l'acide dihydro-9-10 anthracènesicarboxylique-9.

2° **Action de la neige carbonique sur le dérivé disodé.** — La solution étherée du dihydro-9-10 anthracènesodisodium-9-10 est versée sur de la neige carbonique pulvérisée.

Lorsque la réaction est terminée, le mode opératoire est identique à celui de Mathieu.

On récupère environ 5 p. 100 d'anthracène, mais il n'y a pas trace de dihydro-9-10 anthracène.

La distillation de l'acétate d'éthyle donne un mélange d'acides. Par purification on sépare l'acide dihydro-9-10 anthracènesicarboxylique-9 qui est obtenu en plus grande quantité que précédemment :

---

<sup>(48)</sup> *Organic Reactions*, t. III, 338.

15 à 20 p. 100. Le rendement en diacides dihydro-9-10 anthracène-dicarboxyliques-9-10 n'est pas modifié. Mais la proportion des deux isomères cis et trans est différente. Dans la première méthode il y a environ 30 p. 100 de l'isomère trans et 70 p. 100 de l'isomère cis dans le mélange. En utilisant la neige carbonique la proportion du diacide cis est beaucoup plus importante (dans quelques préparations on n'a obtenu que l'isomère cis). Ce dernier fait a été signalé dans la littérature <sup>(34)</sup>.

**Préparation du diester méthylique cis (xxxviii)**  $C_{18}H_{16}O_4$ . — La méthode est celle décrite par Mathieu <sup>(3)</sup>. On fait bouillir à reflux pendant une heure une solution à 10 p. 100 de gaz chlorhydrique dans 100 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre contenant 10 g de diacide cis. Au début, il y a dissolution complète, puis précipitation. Après refroidissement, on essore des cristaux blancs qui sont lavés avec du méthanol. Rdt p. 100 = 95. F = 165°.

**Préparation du diester méthylique trans.** — Le mode opératoire est le même. On obtient des cristaux blancs. Rdt p. 100 = 90. F = 165°-166°.

Le point de fusion mélangé des deux esters montre une dépression de 23° C.

**Préparation du diester éthylique cis (xxxiv)**  $C_{20}H_{20}O_4$ . — Le mode opératoire, décrit par Mathieu, est le même que celui utilisé pour les diesters méthyliques, en remplaçant l'alcool méthylique par l'alcool éthylique absolu.

On obtient des cristaux blancs. Rdt p. 100 = 91. F = 64°-66°.

**Préparation du diester éthylique trans.** — Il est obtenu comme précédemment, cristaux blancs. Rdt p. 100 = 85. F = 68°.

Le point de fusion mélangé des deux diesters éthyliques montre une dépression de 21°.

**Essai de réduction du diester méthylique cis par l'hydrogène naissant.** — On dissout 2 g (0,0068 mole) de diester dans 60 g d'alcool isoamylique anhydre. Quand la solution est à l'ébullition on y introduit rapidement 2 g de sodium. Il apparaît immédiatement un précipité blanc. Après refroidissement le précipité est essoré, lavé avec de l'alcool à 95° et dissous dans l'eau. Par addition d'acide chlorhydrique à 50 p. 100 dans la solution aqueuse on obtient un produit blanc qui est filtré, séché et identifié comme diacide cis, F = 275°; poids = 1,8 g : le diester s'est intégralement transformé en diacide.

**Réduction du diester éthylique cis.** — 1<sup>o</sup> Action du sodium et de l'éthanol absolu. — On porte à l'ébullition une suspension de 4 g (0,012 mole) du diester dans 80 cm<sup>3</sup> d'éthanol absolu et on ajoute brusquement 4 g de sodium, puis 80 cm<sup>3</sup> d'éthanol et on continue l'ébullition à reflux jusqu'à la disparition du sodium. Après refroidissement on introduit 150 cm<sup>3</sup> d'eau et on fait bouillir le milieu réactionnel pendant 45 minutes.

On extrait à l'éther. La fraction éthérée est lavée avec une solution de soude à 5 p. 100, puis à l'eau jusqu'à la neutralité. On sèche sur sulfate de sodium et on distille : on obtient des résines.

La fraction aqueuse, acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 50 p. 100, donne 2 g de diacide trans (Rdt p. 100 = 60).

Lors de l'attaque du sodium il s'est formé de l'acide cis qui s'est isomérisé en diacide trans lors de l'ébullition en présence d'eau (qui a réagi sur l'éthylate de sodium pour donner de la soude).

2<sup>o</sup> Action de l'hydrure double de lithium et d'aluminium. — On ajoute goutte à goutte une solution de 3 g de diester cis dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther à une suspension éthérée de 0,5 g de LiAlH<sub>4</sub>, à la température ordinaire. Quand l'addition est terminée on porte à l'ébullition à reflux pendant une heure. Après refroidissement le milieu réactionnel est repris par de l'eau sulfurique.

La phase éthérée est décantée et lavée à l'eau. Après avoir séché l'éther sur sulfate de sodium, on le distille.

On obtient 0,8 g de cristaux et des résines. Après recristallisation dans le benzène, puis dans le méthanol, les cristaux blancs fondent à 167°-168° ; poids = 0,7 g. Ils correspondent au *bis*(hydroxyméthyl)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxxI).

*Anal.* (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>) : Calc. p. 100 : C, 79,97 ; H, 6,71. — Tr. : C, 80,05 ; H, 6,81.

Le diol obtenu a certainement la configuration cis puisque LiAlH<sub>4</sub> agit sans changer la configuration <sup>(5)</sup> <sup>(43)</sup>. Rdt p. 100 = 31.

**Réduction du diester éthylique trans par LiAlH<sub>4</sub>.** — La solution éthérée de 7,5 g (0,023 mole) de diester trans est ajoutée goutte à goutte dans une suspension de 1 g d'hydrure double de lithium et d'aluminium dans 300 cm<sup>3</sup> d'éther, à 10° C. Quand l'addition est terminée on chauffe à reflux pendant une heure. Après refroidissement le milieu réactionnel est repris par de l'eau glacée sulfurique.

La phase éthérée est décantée, lavée plusieurs fois à l'eau, séchée et distillée : on n'obtient que des résines dont on ne peut rien extraire.



**Action de  $\text{LiAlH}_4$  sur le diacide cis.** — On ajoute goutte à goutte une solution de 5 g de diacide cis dans 50 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane anhydre à une solution de 2 g d'hydrure double de lithium et d'aluminium dans 100 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane à la température ordinaire.

Quand l'addition est terminée, on chauffe à reflux pendant une heure. Après refroidissement, le milieu réactionnel est repris par de l'eau glacée sulfurique. On extrait au benzène.

La phase benzénique, après décantation et lavages à l'eau, est traitée avec une solution à 5 p. 100 de bicarbonate de sodium.

La fraction alcaline, acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 10 p. 100, donne 0,6 g de diacide cis.

La fraction benzénique, séchée sur sulfate de sodium, est distillée. On obtient des résines et 1,5 g de *bis*(hydroxyméthyl)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxxr),  $F = 167^\circ$ ; Rdt p. 100 = 44 (par rapport au diacide ayant réagi).

**Action de  $\text{LiAlH}_4$  sur le diacide trans.** — Le mode opératoire est identique au précédent. On n'obtient que des résines et quelques traces de diol dihydroanthracénique cis. Comme l'hydrure de lithium et d'aluminium agit sans changer la configuration, le diacide trans contenait certainement des traces de diacide cis.

**Action du pentachlorure de phosphore sur le diol.** — On ajoute 2 g de pentachlorure de phosphore dans une solution à l'ébullition de 1 g de *bis*(hydroxyméthyl)-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxxr) dans 50 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre. On continue l'agitation et l'ébullition à reflux pendant 2 heures. Il se dégage du gaz chlorhydrique.

Après refroidissement, le milieu réactionnel est repris par une solution à 5 p. 100 de bicarbonate de sodium. La phase benzénique est décantée, séchée sur sulfate de sodium et distillée. On n'obtient que des résines, qui contiennent du chlore.

Ces résines sont dissoutes dans de l'alcool à 95°; par action de la potasse à chaud il se forme un précipité qui est essoré : il est constitué par un produit entièrement minéral (chlorure de potassium). L'alcool, par évaporation, conduit à des résines ne contenant plus traces de chlore.

**Action du chlorure de thionyle sur le diol.** — L'addition de chlorure de thionyle à une solution de *bis*(hydroxyméthyl)-9-10 dihydro-9-10 anthracène dans de la pyridine ne donne que des résines.

**Essai de déshydratation du diol.** — L'action de l'anhydride phosphorique et du sulfate acide de potassium en milieu benzène est entiè-

rement négative. Il n'y a formation que de résines. Le diméthylène-9-10 dihydro-9-10 anthracène susceptible de se former (xxxii) est certainement instable et doit se polymériser avec une grande facilité.

**Essai de réduction du dichlorure du diacide cis (xxxv) (méthode de Rosenmund).** — Les dichlorures des diacides cis et trans ont été préparés suivant la méthode utilisée par Mathieu (3).

On dissout 3,2 g de dichlorure du diacide cis dans 150 cm<sup>3</sup> de toluène anhydre et on ajoute 0,8 g de sulfate de baryum palladié à 5 p. 100.

On fait passer un courant d'hydrogène sec.

On agite énergiquement et on chauffe progressivement.

Lorsqu'on arrive à l'ébullition du toluène il se dégage du gaz chlorhydrique. On continue ainsi pendant 4 heures, jusqu'à cessation de formation de l'acide chlorhydrique.

On filtre à chaud pour séparer le sulfate de baryum palladié.

Le toluène est distillé. On obtient 1 g d'anthracène (54 p. 100) et des résines.

Une manipulation effectuée en remplaçant le toluène par du benzène donne quelques traces d'anthracène (environ 5 p. 100) et des résines.

En vue d'éviter la formation d'anthracène qui a lieu par clivage du groupement — COCl on a ajouté un poison constitué par de la quino-  
léine soufrée (obtenue par ébullition de 3 g de quinoléine contenant 0,5 g de soufre et en mettant en suspension le solide qui en résulte dans 60 cm<sup>3</sup> de xylène).

En opérant dans le xylène anhydre à l'ébullition en présence de poison, le courant d'hydrogène étant maintenu pendant 8 heures, on obtient encore 25 p. 100 d'anthracène et des résines.

En aucun cas il n'y a eu formation de diformyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène.

**Essai de réduction du dichlorure trans (méthode de Rosenmund).** — Dans tous les cas les résultats ont été identiques à ceux obtenus lors de la réduction du dichlorure du diacide cis.

**Synthèse du dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène cis C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>.** — 1° Préparation du bromure de phényl-zinc. — On a utilisé la méthode décrite par Rigaudy (4).

On prépare une solution de bromure de phényl-magnésium dans l'éther à partir de 5 g de magnésium, 22 cm<sup>3</sup> de bromo-benzène et de 150 cm<sup>3</sup> d'éther.

On refroidit à 0°, puis on ajoute goutte à goutte 72 cm<sup>3</sup> d'une solution 3,8 M de chlorure de zinc fondu dans l'éther (52 g de chlorure de zinc dissous dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre). Il y a formation d'un précipité blanc.

Lorsque l'addition est terminée, on ajoute 100 cm<sup>3</sup> de toluène anhydre et on chasse l'éther sous vide.

**2° Action sur le dichlorure cis.** — Dans cette solution de bromure de phényl-zinc on ajoute à froid 5 g de dichlorure cis sous forme de poudre entraînée avec 50 cm<sup>3</sup> de toluène. On agite vigoureusement le milieu réactionnel à la température ordinaire pendant 9 heures. La coloration devient jaune.

Après une nuit de repos, on décompose par de l'eau glacée chlorhydrique.

Il y a un important produit minéral insoluble. Après filtration on décante. La phase aqueuse est extraite plusieurs fois avec du toluène. Les fractions toluéniques réunies sont lavées à l'eau, séchées sur du sulfate de sodium et distillées sous vide.

On obtient 1,5 g de dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xix), cristaux blancs légèrement jaunâtres. Rdt p. 100 = 23.  $F = 172^{\circ}$ - $173^{\circ}$  (éthanol).

*Anal.* (C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>) : Calc. p. 100 : C, 86,57 ; H, 5,20. — Tr. : C, 86,86 ; H, 5,39.

La 2-4-dinitrophénylhydrazine donne une 2-4-dinitrophénylhydrazone,  $F = 122^{\circ}$ - $123^{\circ}$ .

La dicétone traitée à l'ébullition par une solution d'isoamylate de sodium dans l'alcool isoamylique donne de l'acide benzoïque,  $F = 120^{\circ}$ - $121^{\circ}$ .

A côté de la dicétone dihydrogénée on obtient 0,5 g de dibenzoyl-9-10 anthracène,  $F = 320^{\circ}$ , déjà décrit par Cook <sup>(45)</sup>. Par l'action de l'acide sulfurique on obtient avec le dibenzoyl-9-10 anthracène une coloration violette.

**Action du bromure de phényl-zinc sur le dichlorure trans.** — La méthode est identique à celle utilisée lors de l'action du bromure de phényl-zinc sur le dichlorure cis. On n'obtient pas trace de dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène trans. On isole seulement quelques cristaux de dibenzoyl-9-10 anthracène,  $F = 320^{\circ}$ , et des résines non cristallisables.

**Essai de réduction du dibenzoyl-9-10 dihydro-9-10 anthracène.** —

Une solution de 0,5 cm<sup>3</sup> de dicétone dans 50 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne est ajoutée goutte à goutte à une solution de 1 g d'hydrure double de lithium et d'aluminium dans 150 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. L'addition se fait à 0° C. Ensuite on porte à reflux pendant une heure. Après refroidissement, le milieu réactionnel est versé sur de l'eau glacée

sulfurique. On extrait au benzène. Après décantation et lavages à l'eau, la phase benzène-tétrahydrofuranne est séchée sur sulfate de soude et distillée. On obtient des résines. Malgré de multiples recristallisations dans différents solvants (alcool éthylique, méthanol, éther, éther de pétrole) et une chromatographie sur alumine, on n'isole qu'un produit blanc de point de fusion très étendu ( $90^{\circ}$  à  $130^{\circ}$ ) non identifié.

La méthode Merwein-Ponndorf n'a donné également aucun résultat.

**Préparation des diamides cis et trans (xxxvi a et b) dérivant des acides dihydro-9-10 anthracènedicarboxyliques-9-10.** — La méthode utilisée est celle décrite par Mathieu (3).

**Amide cis (xxxvi a).** — On fait passer un courant d'ammoniac dans une suspension éthérée de 2,6 g de dichlorure cis. Le précipité blanc qui en résulte, après dissolution du chlorure d'ammonium par l'eau, donne 1,9 g de diamide cis. Rdt p. 100 = 84. F =  $295^{\circ}$ - $298^{\circ}$ .

**Amide trans (xxxvi b).** — Le mode opératoire est le même, en substituant, le dichlorure trans au dichlorure cis. On obtient la diamide trans. Rdt p. 100 = 85. F =  $413^{\circ}$ - $415^{\circ}$  (décomposition).

**Déshydratation de la diamide cis.** — On ajoute 2 cm<sup>3</sup> d'oxychlorure de phosphore dans une suspension de 2,4 g de diamide cis dans 30 cm<sup>3</sup> de pyridine, à  $0^{\circ}$  C. Il y a dissolution alors que la coloration devient foncée. Après quelques minutes d'agitation le milieu réactionnel est versé dans 50 cm<sup>3</sup> d'eau. Il apparaît un précipité qui est essoré, lavé abondamment à l'eau et soumis à une sublimation à  $170^{\circ}$ - $180^{\circ}$  sous 0,4 mm de mercure.

On obtient un produit jaune-vert, F =  $335^{\circ}$ ; poids = 1,4 g. Ce produit est identifié comme étant le dicyano-9-10 anthracène (xxxvii) identique à celui préparé par l'action du cyanure cuivreux sur le dibromo-9-10 anthracène. Rendement = 68 p. 100.

*Anal.* (C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) : Calc. p. 100 : C, 84,18 ; H, 3,55 ; N, 12,27. — Tr. : C, 84,24 ; H, 3,89 ; N, 12,23.

**Déshydratation de la diamide trans.** — Le mode opératoire est identique au précédent. On obtient 52 p. 100 du même dinitrile anthracénique (xxxvii).

Il y a eu déshydrogénation du noyau central de l'anthracène avec retour à la structure aromatique.

En vue de faire quelques essais à partir du dicyano-9-10 anthracène, on l'a préparé par l'action du cyanure de cuivre sur le dibromo-9-10 anthracène (47), méthode beaucoup plus rapide que la précédente.

**Dibromo-9-10 anthracène** (v)  $C_{14}H_8Br_2$ . — On ajoute 60 cm<sup>3</sup> de brome dans une suspension de 100 g d'anthracène dans 500 cm<sup>3</sup> de sulfure de carbone, à la température ordinaire. Il y a un abondant dégagement d'acide bromhydrique.

L'insoluble jaune qui en résulte est essoré et lavé avec du sulfure de carbone, de l'alcool éthylique et de l'éther, puis séché jusqu'à poids constant. Rdt p. 100 = 96. F = 229°.

**Dicyano-9-10 anthracène** (xxxvii)  $C_{16}H_8N_2$ . — En traitant 40 g de dibromo-9-10 anthracène par 24 g de cyanure cuivreux en présence de 2 g de sulfate de cuivre dans 600 cm<sup>3</sup> de quinoléine de synthèse, on obtient après recristallisation dans le benzène de belles aiguilles jaune-vert. Rdt p. 100 = 78. F = 335°.

**Essai d'hydrogénation du dinitrile** (xxxvii). — L'hydrure double de lithium et d'aluminium en solution étherée ou tétrahydrofurannique est sans action : on récupère intégralement le produit initial.

Aucune action avec le sodium et l'alcool absolu.

**Hydrogénation en présence de nickel de Raney.** — Lors de l'action de l'hydrogène en présence de nickel de Raney, en milieu alcoolique, tout le produit de départ a réagi. En partant d'une suspension de 4 g de dicyano-9-10 anthracène dans 200 cm<sup>3</sup> d'alcool on obtient, quelles que soient les conditions de l'hydrogénation (pression et température ordinaires, sous pression — 100 kg/cm<sup>2</sup>, à froid ou sous pression à 100°) une solution non fluorescente d'un produit fortement coloré. Par distillation du solvant on obtient un composé amorphe dont le point de fusion (avec décomposition) s'étale entre 160° et 230° C, malgré des essais de recristallisation dans différents solvants (méthanol, acétone, éther, éther de pétrole). Il ne possède pas les caractéristiques des amines.

De plus, il y a eu formation d'ammoniaque lors de l'hydrogénation, ce qui pourrait amener à conclure à la formation d'un composé cyclique en position méso.

Les résultats sont identiques si on ajoute des traces de potasse.

**Essais d'obtention d'amidines à partir du dinitrile.** — 1° Action de l'amidure de sodium <sup>(49)</sup> à <sup>(51)</sup>. — Une solution de 0,5 g de dinitrile (xxxvii) anthracénique dans 100 cm<sup>3</sup> de toluène anhydre contenant 0,6 g d'amidure de sodium est portée à l'ébullition pendant

<sup>(49)</sup> K. ZIEGLER et H. OHLINGER, *Ann.-der Chem.*, 1932, **495**, 84.

<sup>(50)</sup> A. KIRSSANOFF et I. POLIAKOWA, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 [5], **3**, 1600.

<sup>(51)</sup> A. LOTTERMOSER, *J. prakt. Chem.*, 1896, **54**, 113.



12 heures avec une vive agitation. La solution devient très fortement colorée en bleu noir. Après refroidissement on ajoute 50 cm<sup>3</sup> d'eau. On décante. La phase toluénique, après être séchée sur sulfate de sodium, est distillée et donne 0,4 g du dinitrile de départ.

La phase aqueuse est acidifiée en présence de benzène, après décantation; le benzène ne donne que des résines. La fraction aqueuse a une odeur très nette d'acide cyanhydrique.

Lorsque l'on fait la réaction dans le xylène ou dans le kérosène (P. E. = 190°-250°), on obtient les mêmes résultats.

**2° Action du gaz chlorhydrique, puis de l'ammoniac (méthode de Pinner) <sup>(52)</sup>.** — On met en suspension 0,5 g de dinitrile dans 50 cm<sup>3</sup> d'alcool méthylique anhydre. On fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec. Quand on tente d'isoler l'imino-éther susceptible de se former, on n'obtient que le produit de départ.

Si on fait passer un courant d'ammoniac sec sans isoler de produit intermédiaire, dès que le passage du gaz chlorhydrique est arrêté, on obtient un précipité blanc très abondant qui, repris par l'eau, redonne le produit de départ dans sa totalité.

**3° Action du sulfocyanure d'ammonium <sup>(53)</sup>.** — On met en suspension 2 g de dinitrile anthracénique dans 100 cm<sup>3</sup> de glycérine contenant 5,4 g de sulfocyanure d'ammonium. On agite et on chauffe à 140° pendant une heure et demie. Après refroidissement, on reprend par l'eau et on acidifie par l'acide chlorhydrique (en présence de rouge Congo). On porte à l'ébullition pendant une demi-heure. Puis on filtre. L'insoluble est constitué par 1,5 g de dinitrile de départ inchangé. Le filtrat est alcalinisé par de la soude à 10 p. 100 et extrait au chloroforme, qui par évaporation, donne une résine rouge.

**Action du sodium sur le dinitrile anthracénique.** — On traite 0,5 g de dicyano-9-10 anthracène (xxxvii) par 0,5 g de sodium pulvérisé dans 50 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne. On agite à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 15 heures. Au début, on chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure, il se développe très rapidement une intense coloration bleu-violet, qui indique qu'il y a formation d'un complexe métallique.

On détruit le sodium résiduel par de l'alcool, puis on verse le milieu réactionnel sur de l'eau glacée légèrement chlorhydrique. Il y a une forte odeur d'acide cyanhydrique.

On extrait au chloroforme. Après décantation et lavage à l'eau, on

---

<sup>(52)</sup> A. PINNER, *Ber. chem. Gesells.*, 1877, **10**, 1889.

<sup>(53)</sup> M. W. PARTRIDGE et W. F. SHORT, *J. Chem. Soc.*, 1947, 390.

distille la phase organique qui donne quelques cristaux de dinitrile de départ et des résines.

En milieu étheré il n'y a aucune réaction entre le sodium et le dicyano-9-10 anthracène.

On a essayé de faire réagir l'iodure de méthyle, le bromobenzène et le chlorure d'acétyle sur le dérivé métallique du dinitrile, mais dans tous les cas on retrouve intégralement le produit de départ.

**Essai de dégradation d'Hofmann sur la diamide cis.** — On ajoute 1,2 cm<sup>3</sup> de brome dans une solution de 4,8 g de soude dans 40 cm<sup>3</sup> d'eau. On introduit ensuite 2,7 g de diamide cis (xxxvi a) sous forme de poudre en plusieurs fractions. Il y a une élévation de température, cependant qu'il y a dissolution complète. On chauffe à 70° pendant une heure. Il apparaît un précipité. Après refroidissement l'insoluble est filtré : il est constitué par 2 g de la diamide cis de départ.

Le filtrat est extrait à l'éther. La phase étherée, par distillation, donne des résines.

La phase aqueuse, acidifiée par de l'acide chlorhydrique à 50 p. 100, est de nouveau extraite à l'éther qui par évaporation conduit à des résines.

**Préparation du cis dihydrazide-9-10 dihydro-9-10 anthracène** (xxxix) C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. — On porte à l'ébullition à reflux pendant 6 heures 200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre contenant 7 g de diester méthylique cis (xxxviii) et 30 cm<sup>3</sup> d'hydrate d'hydrazine à 98 p. 100. Au début le mélange réactionnel est homogène, puis il y a une précipitation. On laisse reposer une nuit. On filtre les cristaux blancs. Le filtrat est distillé et donne encore des cristaux blancs. Après recristallisation dans l'éthanol on obtient 6,8 g de dihydrazido-9-10 dihydro-9-10 anthracène (xxxix). Rdt p. 100 = 97. F = 380°-383° (décomposition).

*Anal.* (C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>) : Calc. p. 100 : C, 64,85 ; H, 5,45 ; N, 18,91. — Tr. : C, 65,13 ; H, 5,87 ; N, 18,62.

**Condensation avec l'aldéhyde cinnamique.** — On porte à l'ébullition 0,5 g d'hydrazide et 0,5 g d'aldéhyde cinnamique dans 100 cm<sup>3</sup> d'éthanol pendant 4 heures. Le précipité qui s'est formé est filtré à chaud et repris par du méthanol bouillant.

On obtient des cristaux blancs d'hydrazone. Rdt p. 100 = 95. F = 335°.

*Anal.* (C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>) : Calc. p. 100 : C, 77,83 ; H, 5,38 ; N, 10,68. — Tr. : C, 78,09 ; H, 5,27 ; N, 9,63.

**Condensation avec l'aldéhyde *p*-anisique.** — Avec l'aldéhyde *p*-anisique on obtient une hydrazone : cristaux blancs. Rdt p. 100 = 90.  $F = 340^{\circ}$ .

*Anal.* ( $C_{32}H_{23}O_4N_4$ ) : Calc. p. 100 : C, 72,16 ; H, 5,30 ; N, 10,52. — Tr. : C, 72,06 ; H, 5,59 ; N, 10,87.

**Préparation du trans dihydrazide-9-10 dihydro-9-10 anthracène.** — On porte à l'ébullition à reflux pendant 15 heures une solution méthylique de 3,4 g de diester méthylique trans et 20 cm<sup>3</sup> d'hydrate d'hydrazine à 97 p. 100 dans 200 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre. Au début le milieu est homogène, puis il apparaît un précipité blanc.

Après refroidissement on essore les cristaux blancs. Par concentration du filtrat on obtient d'autres cristaux identiques aux précédents. Au total nous obtenons 3,2 g de dihydrazido-9-10 dihydro-9-10 anthracène trans. Rdt p. 100 = 95.  $F = 365^{\circ}$ .

*Anal.* ( $C_{16}H_{16}O_2N_4$ ) : Calc. p. 100 : C, 64,85 ; H, 5,45 ; N, 18,91. — Tr. : C, 64,40 ; H, 5,72 ; N, 19,15.

**Préparation des azides (XL)  $C_{16}H_{10}O_2N_6$ .** — Le mode opératoire est identique pour les deux isomères cis et trans.

Une solution aqueuse de 0,5 g de nitrite de sodium est ajoutée goutte à goutte à une solution de 2 g d'hydrazide dans 200 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique à 5 p. 100 refroidie à 0° C. Il précipite immédiatement un produit amorphe blanc. On essore très rapidement l'azide et on le sèche sous vide en présence d'anhydride phosphorique jusqu'à poids constant.

Les rendements sont de 93 p. 100 pour l'isomère cis et de 80 p. 100 pour l'isomère trans.

Les azides explosant à la chaleur, il n'est pas possible d'en prendre le point de fusion ni d'en faire les analyses.

**(N,N'-diéthoxycarbonyl)di-amino-9-10 dihydro-9-10 anthracène cis (XLI)  $C_{20}H_{22}O_4N_2$ .** — On porte à l'ébullition à reflux pendant 4 heures une solution de 0,5 g d'azide cis dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu. On filtre à chaud. Par refroidissement le filtrat laisse déposer des cristaux blancs qui sont essorés et recristallisés dans de l'éthanol bouillant. On obtient 0,55 g de cristaux blancs. Rdt = quantitatif.  $F = 290^{\circ}$  (décomposition).

*Anal.* ( $C_{20}H_{22}O_4N_2$ ) : Calc. p. 100 : C, 67,77 ; H, 6,26 ; N, 7,9. — Tr. : C, 67,40 ; H, 6,32 ; N, 7,7.

**(N,N'-diéthoxycarbonyl)diamino-9-10 dihydro-9-10 anthracène trans.** — Le mode opératoire est identique au précédent. On obtient 0,5 g de cristaux blancs. Rdt p. 100 = 90.  $F = 298^{\circ}\text{--}300^{\circ}$ .

*Anal.* ( $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{H}_4\text{N}_2$ ) : Calc. p. 100 : C, 67,77 ; H, 6,26 ; N, 7,9. — Tr. : C, 67,20 ; H, 6,03 ; N, 8,20.

**(N,N'-diméthoxycarbonyl)diamino-9-10 dihydro-9-10 anthracène cis** (XLII)  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ . — On porte à l'ébullition à reflux pendant 2 heures une solution de 0,3 g d'azide cis dans 100 cm<sup>3</sup> de méthanol anhydre. La solution est filtrée à chaud. Au refroidissement il apparaît des cristaux blancs qui sont essorés et recristallisés dans de l'alcool éthylique absolu. On obtient 0,3 g de cristaux blancs. Rdt p. 100 = 97.  $F = 290^{\circ}$ .

*Anal.* ( $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ ) : Calc. p. 100 : C, 66,24 ; H, 5,56 ; N, 8,59. — Tr. : C, 66,92 ; H, 5,57 ; N, 8,61.

**(N,N'-diméthoxycarbonyl)diamino-9-10 dihydro-9-10 anthracène trans.** — Le mode opératoire est le même que précédemment. On obtient 0,3 g de cristaux blancs. Rdt p. 100 = 97.  $F = 307^{\circ}\text{--}308^{\circ}$ .

*Anal.* ( $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ ) : Calc. p. 100 : C, 66,24 ; H, 5,56 ; N, 8,59. — Tr. : C, 66,04 ; H, 5,2 ; N, 8,85.

**Essais d'obtention des isocyanates cis et trans** (XLIII). — On porte à l'ébullition, pendant 4 heures, 0,8 g d'azide trans dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre. Le milieu réactionnel reste hétérogène. Après une filtration à chaud, le filtrat est concentré par distillation et ne laisse déposer que des résines. Le produit verdâtre insoluble à chaud est amorphe. Lorsqu'on essaie de prendre son point de fusion, il se décompose lentement sans fondre. Ce composé n'a pu être identifié.

D'autres essais, en modifiant les conditions de réaction, se sont soldés par des échecs, aussi bien pour l'azide trans que pour l'azide cis.

**Essais de dégradation de Curtius.** — Tous les essais pour obtenir les diamines cis et trans (XLIV a et b) par la dégradation de Curtius appliquée aux carbamates de méthyle et d'éthyle (XLI et XLII) n'ont abouti qu'à des échecs. L'hydrolyse alcaline ou acide ne donne rien, de même que la méthode décrite par Ing et Manske<sup>(54)</sup> et<sup>(55)</sup> qui consiste à remplacer les groupements alcoxy-carbonyl pour obtenir les phthalimides qui conduisent aux amines par l'action de l'hydrazine.

<sup>(54)</sup> H. R. ING et R. H. F. MANSKE, *J. Chem. Soc.*, 1926, 2348.

<sup>(55)</sup> R. H. F. MANSKE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, 51, 1202.

## CONCLUSION

Confirmant ce qui a été dit au début de ce travail, nous nous sommes heurtés à de grandes difficultés pour obtenir des dérivés d'addition de l'anthracène. Les réactions sont très complexes.

Nous avons constaté la non-réactivité de certains composés anthracéniques, la facile « aromatisation » des dérivés dihydro-9-10 anthracéniques qui conduit à des produits de substitution et une grande tendance à la polymérisation, ce qui nous a donné l'obtention de résines dans un certain nombre de réactions.

L'étude du dibromo-9-10 dihydro-9-10 anthracène ne nous a donné aucun résultat, de même que les essais de synthèse à partir du *bis*(chlorométhyl)-9-10 anthracène.

Les condensations avec les dérivés disodé et dilithié de l'anthracène nous ont permis de préparer quelques dérivés nouveaux, mais dont la structure n'a pas toujours été élucidée.

A partir des acides mésodihydroanthracéniques, nous avons obtenu des composés anthracéniques inconnus et nous avons précisé la configuration de certains d'entre eux.

*(Laboratoire de Chimie organique II  
de la Faculté des Sciences de Paris).*



# INFLUENCE DE LA HAUTE PURETÉ DU FER SUR SON APTITUDE AU CHARGEMENT EN PROTONS (HYDROGÈNE CATHODIQUE) ET SUR SA FRAGILITÉ A BASSE TEMPÉRATURE (\*)

Par SIMONE BESNARD

## INTRODUCTION

Le rôle particulier des traces ultimes d'impuretés dans les propriétés des métaux a été mis en évidence au cours de ces dernières années. Ainsi, les métaux purifiés par zone fondue se sont révélés avoir des propriétés nouvelles par rapport aux métaux les plus purs préparés jusque-là, en particulier en ce qui concerne la recristallisation, l'aptitude à la polygonisation, la solubilité de l'oxygène.

Notre travail fait suite à un ensemble de recherches effectuées au Laboratoire de Vitry sur l'hydrogène dans le fer. Le fait d'avoir à notre disposition une gamme de pureté de fer nous a permis d'étudier l'influence de la pureté du métal sur son aptitude au chargement en protons.

Les travaux antérieurs avaient indiqué un rôle des défauts du métal sur son aptitude au chargement en protons. Augmenter la pureté du fer signifie diminuer le nombre des atomes étrangers mais aussi le nombre des défauts. On pouvait donc penser que l'utilisation du fer de zone fondue allait permettre de préciser l'importance de ces défauts dans la pénétration de l'hydrogène. L'étude d'échantillons polygonisés

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 21 mars 1961 devant la Commission d'examen.

devait également pouvoir mettre en évidence l'influence de l'état structural du fer sur son aptitude au chargement. En effet, une des conséquences de la théorie des dislocations a été de donner le schéma de formation de la structure polygonisée. Les dislocations réparties dans toute la masse des cristaux de façon quelconque se trouvent, par traitement de polygonisation, rassemblées en parois suivant un état d'énergie moindre, thermodynamiquement plus stable. Il était donc intéressant d'étudier le chargement en protons du fer chimiquement et physiquement le plus parfait que l'on connaisse actuellement.

On sait que l'addition de certains éléments au bain de chargement modifie les propriétés du fer chargé en hydrogène cathodique. Dans une seconde partie de notre travail nous avons étudié l'influence de différents éléments ajoutés à l'état de traces dans l'électrolyte et nous avons cherché à voir s'ils agissaient comme de simples catalyseurs du chargement en protons ou s'ils avaient une action directe sur le métal.

A cet effet, nous avons utilisé différentes techniques : examen par microscopie optique et électronique qui permet l'observation directe des modifications physiques qui se produisent dans le métal au cours du chargement, étude des propriétés mécaniques qui montre les conséquences de ces modifications sur le comportement du métal vis-à-vis des sollicitations en tension, utilisation de radioisotopes destinée à étudier la pénétration de l'élément dans le fer par mesure directe de l'activité, analyse chimique utilisant la technique des entraîneurs et étude autoradiographique permettant de localiser avec précision les points de plus grande concentration en élément marqué. Enfin, la microsonde électronique devait permettre la détection directe sur l'échantillon de la présence intergranulaire de l'élément naturel.

Le chargement en hydrogène cathodique, que nous avons utilisé, s'est révélé un réactif d'attaque sensible des défauts du métal et nous a permis d'interpréter l'apparition d'une fragilité du fer à basse température directement liée à la pureté du métal et aux conditions de recuit.

Nous avons divisé notre travail en trois parties :

I. — Influence de la pureté et de l'état structural du fer sur son aptitude au chargement en protons.

II. — Contribution à l'étude du chargement en protons du fer pur en présence de certaines additions.

III. — Influence de la pureté du fer sur sa fragilité à basse température.

## CHAPITRE PREMIER

**Influence de la pureté et de l'état structural du fer sur son aptitude au chargement en hydrogène cathodique.**

Dans une première partie de notre travail, nous avons comparé l'aptitude au chargement en protons des fers de différentes puretés. Les chargements ont été effectués par électrolyse. Cette méthode, déjà utilisée dans notre Laboratoire <sup>(1)</sup>, permet d'introduire de très grandes quantités d'hydrogène dans le fer. On peut ainsi mettre en évidence les variations, même relativement faibles, d'aptitude au chargement que l'on pouvait s'attendre à trouver entre les différents échantillons de fer, d'une part, ou bien, pour un fer donné, entre les échantillons présentant un état structural différent.

**I. — Technique de chargement.**

On déduit, du fait que la concentration en hydrogène d'un échantillon est proportionnelle à la racine carrée de la pression d'hydrogène dans la phase gazeuse, que c'est l'hydrogène atomique qui pénètre dans le fer. L'électrolyse d'une solution acide qui produit directement à la cathode de l'hydrogène à l'état protons constitue donc une méthode qui permet d'introduire des quantités importantes de gaz dans le fer <sup>(2)</sup>.

Dans son travail de thèse, Duflot a étudié systématiquement les conditions dans lesquelles l'aptitude au chargement en hydrogène cathodique du fer est la plus grande <sup>(3)</sup>. En particulier, il a montré que l'état de surface est un facteur très important. Afin d'éviter la recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire qui diminuerait l'absorption d'hydrogène, l'état de surface de l'échantillon à charger doit être très soigné et exempt des aspérités dues à un polissage mécanique. L'échantillon à charger est donc poli électrolytiquement au bain de Jacquet.

Rappelons les conditions du polissage : le bain a la composition suivante : 95 p. 100 acide acétique, 5 p. 100 acide perchlorique. Il doit être refroidi extérieurement par de la glace. La tension utilisée est de

(<sup>1</sup>) J. TALBOT, Ph. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON, *Rev. Mét.*, 1953, **50**, 817.

(<sup>2</sup>) G. SUTRA et E. DARMOIS, *C. R.*, 1948, **226**, 177.

(<sup>3</sup>) J. DUFLLOT, *Thèse Paris*, 1951, Publ. Scient. Techn. Aéronautique, n° 265, 1952 ; *Rev. Mét.*, 1952, 35.

38 à 40 V. L'échantillon à polir est placé à l'anode. La cathode est en acier inoxydable.

Cette méthode de polissage permet donc d'obtenir un état de surface bien défini et, par suite, d'assurer la reproductibilité des résultats.

Les conditions du chargement sont les suivantes :

L'échantillon de fer est placé, après polissage électrolytique à la cathode d'une cellule électrolytique dont l'anode est une feuille de plomb et l'électrolyte de l'acide sulfurique 10 N. La densité de courant est 10 A/dm<sup>2</sup>. L'électrolyse provoquant un échauffement du bain et une élévation de température étant favorable au départ de l'hydrogène et non à son absorption, nous avons été amenée à refroidir la solution par une circulation de saumure dans la double paroi du bac de chargement. La température est ainsi maintenue aux environs de — 15° C. L'électrolyse dure 7 heures. Dans ces conditions, la saturation en hydrogène est atteinte pour un échantillon de 1 mm d'épaisseur.

## II. — Désorption et dosage de l'hydrogène.

L'hydrogène introduit dans le fer par chargement cathodique se résorbe spontanément à la température ambiante, ainsi qu'on s'en rend compte en plaçant, après chargement, un échantillon dans une éprouvette pleine de mercure. Toutefois, le dosage de l'hydrogène nécessite une extraction rapide et, sinon totale du gaz, du moins suffisante pour donner l'ordre de grandeur de la quantité de gaz introduit.

Rappelons brièvement les méthodes usuelles de dosage de l'hydrogène.

Elles se divisent en deux groupes : les méthodes de dosage dans l'état solide et celles de fusion dans le vide.

Le dégazage à 110° C pendant 24 heures dans une éprouvette de mercure n'est plus suivi d'un départ appréciable de gaz même après un séjour de plusieurs semaines à cette température.

Après dégazage à 110° C, un dégazage sous vide à 800° C permet de recueillir une quantité d'hydrogène de l'ordre de 4 à 5 p. 100 de la quantité extraite à 110° C.

Le dosage par fusion sous vide présente l'avantage de recueillir tout l'hydrogène introduit par chargement cathodique y compris celui qui est réparti à l'état moléculaire dans les défauts du métal. Par fusion directe dans un creuset de graphite l'hydrogène du métal ne représente qu'une portion des gaz recueillis qui contiennent en particulier l'oxyde de carbone venant de la réduction des oxydes. La fusion dans l'étain constitue un procédé de dosage plus commode au point de vue expérimental parce que mis en œuvre à plus basse température. On utilise la propriété du fer et de l'étain de former un eutectique à 49 p. 100 de fer fondant à 1100° C. Une éprouvette dégazée à 800° C sous vide, puis



soumise à la fusion à l'étain, fournit, dans ce dernier stade, une quantité de gaz de l'ordre de 15 p. 100 du total.

La méthode de fusion est la seule qui puisse donner tout l'hydrogène présent dans le métal, particulièrement après un chargement qui provoque l'apparition en surface de nombreuses cloques, les autres méthodes, basées sur la diffusion accélérée soit sous l'action de la chaleur soit sous l'action de bombardement ionique (méthode Chaudron-Moreau) <sup>(4)</sup> ne peuvent donner l'hydrogène recombiné dans les défauts du métal. Toutefois, par extraction à 110° C, on retire la majeure partie de l'hydrogène introduit en sursaturation dans le fer. Cette méthode rapide et commode donne en général plus de 80 p. 100 du gaz introduit.

Le gaz est recueilli dans une éprouvette de mercure, on mesure son volume sur la cuve à mercure après transfert en éprouvette graduée. Cela nécessite donc un volume de gaz de l'ordre du centimètre cube. Or, nous avons été amenées à travailler sur des quantités beaucoup plus faibles, de l'ordre du dixième de centimètre cube. En effet, nous ne disposions pas de quantités très importantes de fer de zone fondue et nous voulions utiliser des éprouvettes de petites dimensions. Nous avons donc été conduites à mettre au point un microdoseur d'hydrogène dont le principe est le suivant :

**Microdoseur d'hydrogène.** — L'échantillon est dégazé sous vide par chauffage haute fréquence vers 900° C. L'hydrogène dégagé est refoulé dans un volume déterminé par une pompe à vapeur de mercure. On mesure la pression de ce gaz à volume constant. Un étalonnage préalable de l'appareil permet de déduire de la mesure de la pression, le volume de gaz contenu dans l'éprouvette dont on connaît le poids.

La figure 1 montre le schéma de l'installation. Le tube laboratoire est en quartz transparent. Il contient un creuset également en quartz. On dégaze le tube en chauffant tout d'abord au chalumeau, puis par couplage haute fréquence avec un échantillon de fer que l'on amène ensuite à l'aide d'un aimant dans l'appendice P plongeant dans l'azote liquide. La vanne V étant remontée, on introduit l'échantillon par la colonne barométrique A. A la sortie de cet ascenseur à mercure, le morceau de fer est amené dans le creuset C à l'aide de l'aimant. On chauffe pendant 1/2 heure. Le piège à azote liquide permet de retenir les gaz condensables que pourrait contenir l'échantillon. On ferme le robinet R, on mesure la pression à la jauge de MacLeod, on abaisse la vanne V, l'hydrogène pénètre dans la jauge, l'équilibre s'établit en quelques secondes; on mesure à nouveau la pression et la différence des deux lectures reportée sur la courbe d'étalonnage permet de déduire la quantité de gaz contenue dans l'éprouvette. Deux mesures sont faites

---

(4) L. MOREAU, Thèse Lille, 1938.



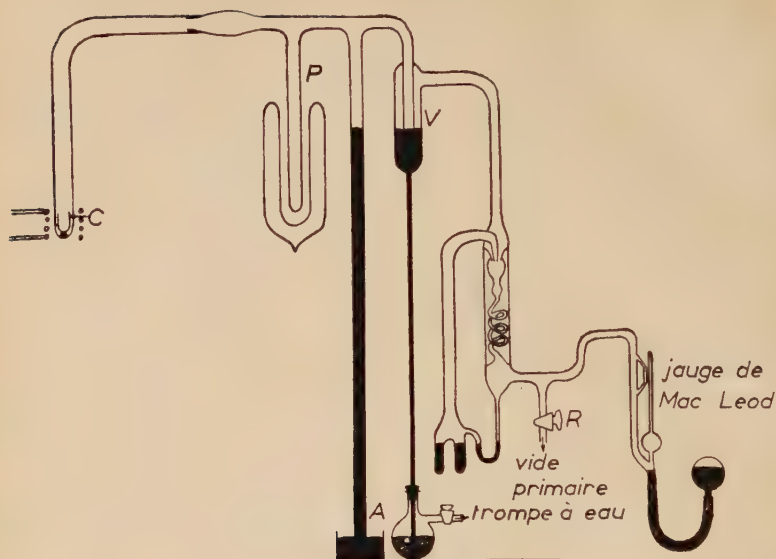


Fig. 1. — Microdoseur d'hydrogène.

successivement : un essai à blanc sur métal non chargé et le dosage proprement dit sur le même métal chargé. On retranche de la quantité dosée la valeur de l'essai à blanc. Notons que celle-ci est pratiquement nulle pour le fer de zone fondue.

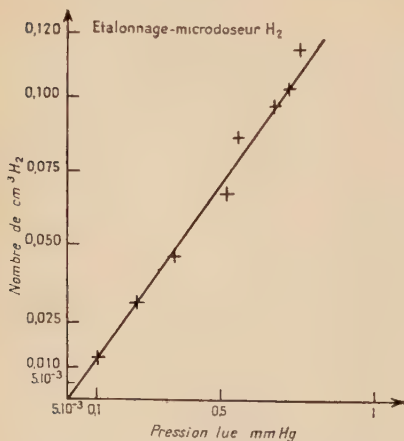


Fig. 2. — Courbe d'étalonnage du microdoseur d'hydrogène donnant la valeur de la pression lue à la jauge de MacLeod en fonction de la quantité d'hydrogène introduite dans l'appareil.

L'étalonnage de l'appareil est réalisé en introduisant des quantités connues de gaz. On lit sur la jauge de MacLeod la valeur de la pression qui correspond à la quantité connue de gaz introduit et on trace la courbe donnant la quantité de gaz en fonction de la lecture faite à la jauge (fig. 2).

**Sensibilité.** — La sensibilité est déterminée par la différence de pression lisible sur la courbe. Elle est de  $2,5 \cdot 10^{-3}$  mm Hg, quantité facilement mesurable à la

jauge de MacLeod. Cela correspond à  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$  d'hydrogène, soit  $0,5 \cdot 10^{-3} / 11\ 000 \text{ g}$  d'hydrogène. Les échantillons de fer ont 0,2 g. La teneur en hydrogène correspondante est donc  $2 \cdot 10^{-6} \text{ p. 100}$  soit  $2 \cdot 10^{-2} \text{ p. p. m.}$  Les teneurs habituellement mesurées sont de l'ordre de  $2 \text{ cm}^3$  aux 100 g de fer, soit environ 2 p. p. m. La sensibilité est donc de  $2 \cdot 10^{-2} \text{ p. p. m.}$  pour une teneur de 2 p. p. m. d'hydrogène.

**Limite de détection.** — Le plus petit écart lisible sur la jauge par rapport au vide limite, qui est la tension de vapeur de mercure, est  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}$ . Supposons que la courbe donnant la quantité d'hydrogène en fonction de la pression lue soit de la forme :  $10 q = p$  la quantité d'hydrogène  $q$  étant exprimée en centimètres cubes, la pression lue  $p$  étant en mm Hg, pour  $p = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}$ ,  $q = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$ , soit  $2 \cdot 10^{-3} \text{ p. p. m.}$

En réalité, la courbe est de la forme  $10 q = mp$ ,  $m$  étant un coefficient supérieur à 1. La valeur de  $q$  a donc été calculée par excès. Une approximation par excès de la limite de détection est donc de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ p. p. m.}$

### III. — Chargement des fers de différentes puretés.

Nous avons à notre disposition, au laboratoire, trois nuances de fer :

— le fer Armco, fer pur industriel dont une analyse des éléments essentiels est donnée dans le tableau I ;

— le fer électrolytique <sup>(5)</sup> qui contient encore un peu de nickel et une vingtaine de parties par million de carbone et d'oxygène (tableau II) ;

— le fer de zone fondue <sup>(6)</sup> (tableau III) qui ne contient plus qu'une dizaine de parties par million de carbone, tous les autres éléments ayant été amenés à une teneur inférieure à la partie par million ( $10^{-6}$ ).

TABLEAU I  
*Analyse du fer Armco en  $10^{-6}$ .*

C	Si	S	P	Mn	Ni	Cu
250	500	260	70	250	220	1 000

<sup>(5)</sup> J. TALBOT, *Thèse Paris*, 1955.

<sup>(6)</sup> J. TALBOT, Ph. ALBERT et G. CHAUDRON, *C. R.*, 1957, **244**, 1577.

TABLEAU II  
*Analyse du fer électrolytique en  $10^{-6}$ .*

C	O	S	P	Mn	Ni	Cu
20	20	9	1	0,25	100	4,5

TABLEAU III  
*Analyse du fer de zone fondue en  $10^{-6}$ .*

C	O	S	P	Mn	Ni	Cu
7	2	0,2	0,01	0,5	0,5	1,5

Les différents fers ont été laminés et mis en forme, puis recuits au moins 24 heures sous courant d'hydrogène pur et sec à 850° C. Comme nous l'avons indiqué précédemment, les quantités d'hydrogène absorbé par les éprouvettes de fer Armco ont été dosées par dégazage à 110° C et la mesure du volume faite sur la cuve à mercure. Pour le dosage de l'hydrogène dans les éprouvettes de fer de zone fondue, nous avons utilisé le microdoseur. Le fer électrolytique absorbant une quantité de gaz intermédiaire entre celles absorbées par le fer Armco et par le fer de zone fondue, nous avons pu comparer les deux méthodes d'analyse en effectuant parallèlement des dosages sur des échantillons analogues par les deux techniques. Nous retrouvons les résultats signalés par Duflot, c'est-à-dire un écart de 5 p. 100 environ.

Le dosage de l'hydrogène sur la cuve à mercure est fait en utilisant des éprouvettes rectangulaires. Elles ont 0,5 mm d'épaisseur et pèsent environ 4 g. Pour le dosage au microdoseur, on utilise des échantillons du type éprouvettes de traction. Elles ont 0,2 mm d'épaisseur et pèsent 0,2 g.

Les mesures faites au microdoseur sur le fer électrolytique et le fer de zone fondue ont toujours présenté une bonne reproductibilité. Ceci est dû à l'homogénéité de ces métaux et justifie l'utilisation de faibles prises d'essai.

Nous avons obtenu les résultats suivants : le fer Armco absorbe 50 cm<sup>3</sup> pour 100 g de fer, le fer électrolytique 10 à 40 et le fer de zone fondue 5 cm<sup>3</sup>/100 g. Ces résultats représentent les valeurs moyennes obtenues sur un grand nombre d'expériences.

On voit que la quantité d'hydrogène absorbé diminue quand augmente la pureté du fer (7). Ceci est à rapprocher des résultats obtenus par Talbot (5) sur des échantillons de fer électrolytique dans lesquels on introduit du carbone ou de l'oxygène. L'aptitude au chargement est augmentée. Un recuit dans l'hydrogène, qui élimine les additions, redonne au fer son aptitude initiale au chargement.

#### IV. — Influence de l'état structural sur l'aptitude du fer au chargement en hydrogène cathodique.

Rappelons les principaux résultats obtenus par DufLOT avec le fer Armco : le rôle de la structure est complexe mais il semble bien que les défauts jouent un rôle très important. Ainsi, il a été possible de mettre en évidence :

- le rôle de la grosseur du grain : dans une même éprouvette les zones à gros grains se chargent moins que les zones à petits grains ;
- le rôle du frittage : une éprouvette obtenue par frittage se charge d'autant moins bien qu'elle a été frittée à plus haute température ;
- l'action de l'effet Piobert : dans les zones où se produit l'effet Piobert, la pénétration de l'hydrogène est diminuée d'environ 50 p. 100 et le cloquage est réduit alors qu'il reste important dans les zones qui ne sont pas affectées par le passage de l'onde de Piobert.

Dans le cadre de notre étude du fer de haute pureté, nous avons étudié l'influence de différents facteurs qui modifient l'état structural de ce métal.

**1° Influence de la température de recuit sur l'aptitude au chargement.** — Nous avons chargé en hydrogène, dans les mêmes conditions, des échantillons de fer de zone fondue écrouis de 95 p. 100 et recuits pendant le même temps à des températures croissantes. On constate que la quantité d'hydrogène absorbé décroît quand augmente la température de recuit. Parallèlement, l'aspect macrographique des éprouvettes chargées évolue avec la température de recuit. Après un recuit à relativement basse température où le fer est déjà complètement recristallisé, la surface de l'échantillon est recouverte de soufflures. Après un recuit vers 600°C le chargement en hydrogène ne produit pratiquement pas de soufflures.

Cette fois encore, le chargement en protons met en évidence une modification de la structure du métal qui se perfectionne au fur et à mesure que, la température de recuit augmentant, les défauts produits par l'écrouissage sont éliminés.

---

(7) S. BESNARD et J. TALBOT, *C. R.*, 1957, **244**, 1193.

**2° Influence d'un perfectionnement du réseau produit par polygonisation.** — Nous avons vu l'effet des traitements thermiques sur l'aptitude au chargement en hydrogène du fer et nous avons été amenés à envisager l'influence des défauts sur cette aptitude au chargement. Les recuits ont pour effet d'éliminer les tensions contenues dans le métal et de diminuer le nombre de dislocations. Cependant, un métal recuit contient encore environ  $10^8$  dislocations par centimètre carré et les défauts linéaires sont répartis au hasard dans les cristaux. Si, comme nous le pensons, les dislocations ont un rôle déterminant sur l'aptitude au chargement, il doit être possible de diminuer la quantité d'hydrogène absorbé soit en réduisant au maximum le nombre de dislocations, soit en modifiant leur répartition au sein du métal. Nous avons vu que par recuit il est impossible de réduire le nombre de dislocations au-dessous d'une certaine valeur. Or, des recherches récentes effectuées au laboratoire de Vitry ont montré que le fer de haute pureté se caractérise par une aptitude particulière à la polygonisation <sup>(8)</sup>. La polygonisation consiste en un réarrangement de l'édifice cristallin. Après un traitement convenable, les dislocations initialement réparties au hasard dans le cristal s'alignent pour former des parois.

La désorientation entre deux sous-blocs est très faible par rapport à celle qui existe entre deux cristaux. La structure polygonisée apporte donc un perfectionnement physique du réseau puisque d'une part les sous-blocs formés sont pratiquement exempts de dislocations et d'autre part la désorientation est très faible entre deux sous-blocs voisins.

Deux méthodes ont été utilisées pour polygoniser les échantillons. La première consiste à allonger de 3 p. 100 les éprouvettes recuites, puis à les soumettre à un recuit à 870° C dans l'hydrogène. La seconde, et la seule utilisable sur du fer Armco, emploie un four à translation. Les échantillons déjà recuits sous hydrogène passent dans un four à 930° C qui se déplace à une vitesse de 10 cm/heure <sup>(9)</sup>. Ce recuit supplémentaire, qui est fait également dans l'hydrogène dure 20 minutes environ. Sa durée est négligeable par rapport à celle du recuit précédent qui est au minimum de 24 heures, si bien qu'on peut admettre que les échantillons polygonisés et non polygonisés ont la même pureté. La figure 3 montre l'aspect micrographique obtenu après attaque au picral.

Le chargement en protons s'effectue de la façon suivante :

Polycristallin recuit trois jours à 950° C		Le même après polygonisation
Armco. . . . .	50 cm <sup>3</sup> /100 g	10
Zone fondue . . .	5 " "	3

<sup>(8)</sup> J. TALBOT, Ch. DE BEAULIEU et G. CHAUDRON, *C. R.*, 1953, **239**, 818.

<sup>(9)</sup> J. MONTUELLE, *C. R.*, 1955, **241**, 104.



On constate qu'un traitement de réorganisation du réseau diminue l'aptitude au chargement en hydrogène d'un fer donné (7). Ceci confirme l'existence d'une relation entre la quantité d'hydrogène absorbé et le nombre de défauts présents dans le métal. Tant que les défauts sont à peu près uniformément répartis, l'hydrogène pénètre facilement dans le métal. Quand les défauts sont rassemblés en parois et laissent des sous-grains plus parfaits, l'hydrogène pénètre plus difficilement.

Les échantillons présentant la structure polygonisée sont donc moins perméables aux protons que ceux présentant la structure recristallisée.

### V. — Étude micrographique du fer chargé en hydrogène.

L'aspect micrographique des échantillons de fer chargé en hydrogène est caractérisé par des soufflures réparties de façon uniforme dans le métal et qui se forment de préférence à l'intérieur des cristaux. Elles peuvent présenter un contour géométrique ou quelconque qu'on peut relier à la localisation préférentielle de l'hydrogène dans les plans (112) (10) (fig. 4). Elles ne sont pas superficielles. Des polissages électrolytiques dissolvant des couches successives de métal permettent de constater leur présence dans une zone assez importante de l'échantillon. Signalons que ces soufflures, qui sont dues à la recombinaison des protons en hydrogène moléculaire dans les défauts du métal, sont moins nombreuses sur les métaux polygonisés que sur les métaux non polygonisés, et qu'il n'y en a pratiquement pas sur le fer de zone fondue recuit à température élevée et chargé en hydrogène. On ne les observe donc que si la quantité d'hydrogène absorbé a été relativement grande.

### VI. — Propriétés mécaniques du fer chargé en hydrogène.

De nombreux travaux ont été effectués concernant l'influence de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques du fer chargé. Nous avons pu vérifier que l'hydrogène modifie les caractéristiques mécaniques et a une influence sur la discontinuité à la limite élastique.

L'étude des propriétés mécaniques est réalisée sur une micromachine Chévenard.

On utilise des éprouvettes plates et profilées de 20/100 mm d'épaisseur, 40 mm de long et 2 de large. La vitesse de traction est de 1,2 cm/minute.

Le fer électrolytique recuit dans l'hydrogène présente une courbe de traction du type de celle reproduite figure 5. On note une discontinuité entre les domaines de déformation élastique et plastique. Il n'y a

(10) J. PLUSQUELLEC, P. AZOU et P. BASTIEN, C. R., 1957, 244, 1195.

pas de véritable limite élastique supérieure et de limite élastique inférieure mais un palier plus ou moins incliné. Cette discontinuité, selon la théorie de Cottrell, est due à la présence d'atomes de carbone ou d'azote dissous qui se placent au voisinage des dislocations <sup>(11)</sup>. Celles-ci, qui se trouvent entourées du « nuage de Cottrell », n'ont plus la mobilité qu'elles ont lorsqu'elles sont libres. Pour déformer plastiquement

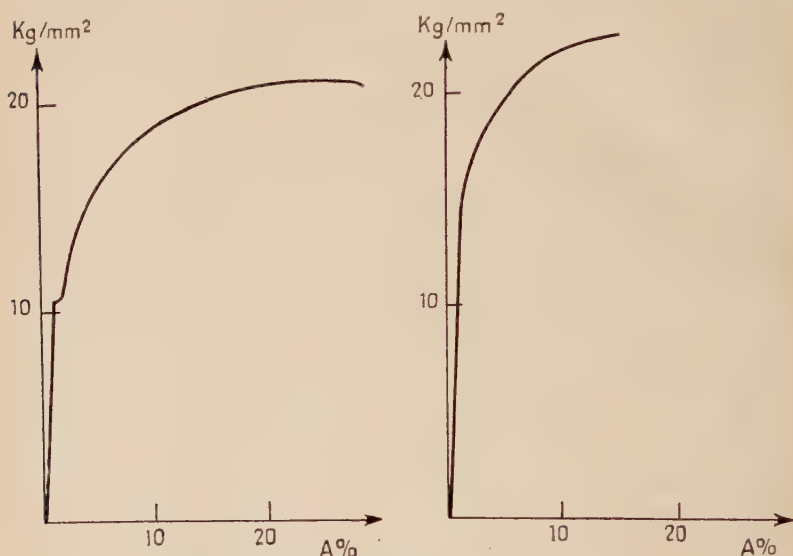


Fig. 5. — Courbes de traction effectuées sur du fer électrolytique.

*A gauche* : avant le chargement en hydrogène : on remarque la discontinuité à la limite élastique.

*A droite* : après chargement en hydrogène : la discontinuité a disparu.

le métal, il faut déplacer les dislocations. Il faudra donc tout d'abord les arracher aux atomes qui les bloquent puis les mettre en mouvement. La quantité d'énergie nécessaire à leur déplacement est inférieure à l'énergie qu'il faut fournir pour libérer les dislocations de leur atmosphère, cela explique l'existence de la chute de tension observée sur les courbes de traction au moment où la déformation plastique va commencer.

Après chargement en hydrogène, la courbe de traction est différente : la discontinuité a disparu.

<sup>(11)</sup> A. H. COTTRELL, *Rep. Conf. Strength of Solids Phys. Soc.*, 1948, 30.

Rogers a donné deux interprétations de cette disparition de la discontinuité <sup>(12)</sup>. Supposons tout d'abord que l'hydrogène soit lié plus fortement aux dislocations que le carbone et l'azote; ces atomes sont chassés des dislocations par l'hydrogène pendant le chargement, si bien que le mouvement des dislocations n'est plus freiné en raison de la grande mobilité des atomes d'hydrogène qui suivent les dislocations dans leur mouvement. Les courbes de traction ne présentent plus alors de discontinuité.

Si au contraire, l'hydrogène est lié plus faiblement que le carbone et l'azote, l'hydrogène ne déplace pas un nombre important d'atomes de carbone ou d'azote, mais il s'attache aux boucles de dislocations qui sont libérées du carbone et de l'azote par fluctuation thermique, abaissant l'énergie, et par conséquent la force nécessaire à la formation de boucles de taille critique.

Il semble maintenant que ce soit la seconde explication qui soit adoptée par les chercheurs. Des considérations d'énergie mise en jeu et de vitesse de propagation du front de la bande de Lüders <sup>(13)</sup> montrent, tout au moins dans le cas du fer de pureté courante, que l'hydrogène ne chasse pas le carbone et l'azote des dislocations mais que celles-ci sont libérées par un autre processus et qu'il existe ensuite un temps pendant lequel l'hydrogène diffuse et enfin arrive aux dislocations.

On note, d'autre part, une diminution de l'allongement due à l'hydrogène. Après 45 minutes de chargement, l'allongement a diminué de 70 p. 100. Il est passé de 32 à 11 p. 100 (fig. 6). Les autres propriétés varient faiblement.

Après dégazage à 110° C, le métal retrouve sensiblement ses propriétés mécaniques initiales. Le tableau IV donne les valeurs moyennes

TABLEAU IV

	A p. 100	E kg/mm <sup>2</sup>	R kg/mm <sup>2</sup>
Fer pur non chargé en hydrogène cathodique . . . . .	26	10,5	21
Fer pur chargé en hydrogène cathodique . . . . .	14	13	23
Fer pur chargé en hydrogène cathodique puis dégazé . . . .	23	12	21

<sup>(12)</sup> H. C. ROGERS, *Acta Met.*, mars 1956, 114.

<sup>(13)</sup> F. DE KAZINCZY, *Acta Met.*, novembre 1959, 707.

des caractéristiques mécaniques après les différents traitements. Notons en particulier que l'allongement, qui est de 26 p. 100 avant chargement, tombe à 14 p. 100 après chargement et que, après dégazage, il remonte à 23 p. 100. Cet écart entre la valeur de départ, et la valeur obtenue après dégazage, est dû à l'écroutissage permanent provoqué par les soufflures dues à la recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire <sup>(14)</sup>.

La cinétique de la variation des propriétés a été étudiée en effectuant des chargements pendant des temps courts et croissants. Des éprouvettes de traction de fer électrolytique ont été polies électrolytiquement avant chargement, dans les mêmes conditions et pendant le même temps. Elles ont été chargées en hydrogène pendant des temps allant de 0 à

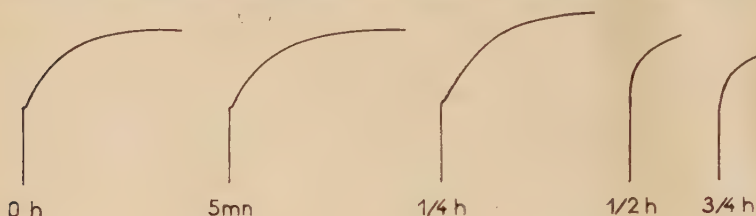


Fig. 6. — Courbes de traction de fer électrolytique chargé en hydrogène pendant des temps variables.

On remarque que la discontinuité disparaît après un chargement d'une demi-heure.

45 minutes puis immédiatement a été effectué l'essai de traction. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V. On constate qu'une variation assez brutale des propriétés se produit entre 1/4 d'heure et 1/2 heure de chargement. L'examen de la figure 6 montre que c'est également entre 1/4 d'heure et 1/2 heure de chargement que disparaît la discontinuité à la limite élastique.

TABLEAU V

Durée du chargement	Allongement A p. 100	Limite élastique E kg/mm <sup>2</sup>	Résistance à la rupture R kg/mm <sup>2</sup>
0 heure	32,1	11,5	23,1
5 minutes	35,1	10,9	22,2
1/4 d'heure	31,5	11,3	23,6
1/2 heure	11,3	15	20,9
3/4 d'heure	11	12,7	18,1

<sup>(14)</sup> S. BESNARD et J. TALBOT, *Rev. Mét.*, 1959, **56**, 163.

Les mêmes expériences effectuées sur du fer Armco ont montré des variations beaucoup plus faibles des caractéristiques mécaniques. L'allongement diminue pour des temps de chargement croissants. Comme précédemment, les autres propriétés subissent peu de variation. La discontinuité de la courbe disparaît seulement après 1 heure de chargement.

Nous avons vu que les défauts jouent un rôle important dans l'absorption de l'hydrogène par le fer. Essayons maintenant d'en préciser la nature et le rôle.

On admet en général qu'il y a trois sortes de défauts : les défauts ponctuels (lacunes), les défauts linéaires (dislocations) et les défauts en volume (porosités, défauts macroscopiques créés par des impuretés, etc.).

Les lacunes sont nombreuses dans le métal porté à haute température en particulier au voisinage de son point de fusion ; elles disparaissent pratiquement pendant le refroidissement si celui-ci est fait suffisamment lentement. Mais on peut en conserver un petit nombre à la température ordinaire par trempe. C'est le cas pour l'aluminium et ses alliages. Dans le cas du fer, il semble qu'il ne soit pas possible d'envisager l'intervention des lacunes. En effet, d'une part, les recuits des éprouvettes sont toujours effectués en dessous du point de transformation  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  donc à une température éloignée du point de fusion où peu de lacunes sont formées. Par ailleurs, leur durée de vie est très faible et nos recherches ont été faites sur des éprouvettes refroidies lentement donc thermodynamiquement stables, de sorte que nos échantillons doivent en contenir un très petit nombre. Le rôle des lacunes doit donc être négligeable dans le problème de la pénétration de l'hydrogène dans le fer.

Les défauts en volume doivent leur existence soit à un traitement mécanique antérieur, soit à la présence de précipités ou de défauts d'homogénéité chimique. Ces défauts doivent intervenir dans le chargement en hydrogène puisque, comme nous l'avons vu, un échantillon de fer de pureté courante soumis à des recuits de durée croissante dans l'hydrogène absorbe de moins en moins de protons.

Cependant, avec les échantillons de fer de haute pureté que nous utilisons, il semble que ce genre de défauts intervienne peu car leur concentration est très faible. C'est dans ces défauts que se recombine l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire formant les sulfures, qui, on l'a vu, sont peu nombreuses sur le fer de haute pureté.

Ainsi que nous l'avons montré les défauts linéaires ont donc un rôle essentiel dans l'absorption des protons.

L'étude des propriétés mécaniques du fer a montré que les premiers protons qui pénètrent dans le métal vont se placer aux dislocations puisque la discontinuité à la limite élastique ou tout au moins le palier disparaît dès les premiers instants de chargement et réapparaît si on



élimine l'hydrogène par étuvage. Les protons ont donc tendance à aller se placer aux dislocations et la quantité d'hydrogène absorbé par le fer doit être fonction de la quantité de dislocations présentes dans le métal. C'est ce que nous avons déjà montré précédemment dans le cas du métal écroui.

Ainsi se trouvent mises en évidence les trois formes sous lesquelles existe l'hydrogène dans le fer : hydrogène atomique et protonique en solution solide et dans les dislocations qui provoquent une variation importante des propriétés mécaniques et la disparition de la discontinuité à la limite élastique ; enfin hydrogène recombéné à l'état moléculaire dans les défauts à trois dimensions du métal à partir desquels se forment soufflures.

## CHAPITRE II

### Contribution à l'étude du chargement en hydrogène du fer pur en présence de certaines additions.

#### I. — Introduction.

L'action de l'hydrogène se trouve souvent associée, dans les problèmes industriels à la corrosion par l'hydrogène sulfuré. C'est notamment le cas à Lacq. La question qui se posait était de trouver un acier susceptible de tenir dans une atmosphère contenant 9 p. 100 d'hydrogène sulfuré, sous une pression de 630 kg/mm<sup>2</sup> et une température de 140° C <sup>(15)</sup>. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de connaître le comportement du fer pur vis-à-vis d'un chargement en présence d'éléments tels que soufre et arsenic qui accroissent les effets de l'hydrogène sur les métaux.

#### II. — Technique opératoire.

À la solution habituelle de chargement (SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 10 N) nous avons fait des additions à la teneur de 0,001 p. 100. Les premiers essais ont été effectués avec Na<sub>2</sub>S. Les résultats nous ont conduits à étudier ensuite l'action de l'arsenic, de l'antimoine et du phosphore.

---

(15) E. HERZOG, *C. R.*, 1957, 244, 1499.

### III. — Quantité d'hydrogène absorbé par le fer en présence de soufre.

Nous avons effectué le chargement des différents fers, puis le dégazage et le dosage de l'hydrogène absorbé suivant les méthodes décrites dans le premier chapitre. L'addition de sulfure de sodium détermine la formation d'hydrogène sulfuré. Les résultats sont reportés dans le tableau VI. L'addition de sulfure de sodium au bain d'électrolyse élève la quantité d'hydrogène absorbé par le métal. Cependant, les différents échantillons de fer se classent toujours dans le même ordre du point de vue de leur aptitude au chargement. On observe également que, même en présence de  $\text{Na}_2\text{S}$ , le fer purifié par zone fondue n'absorbe que de très petites quantités d'hydrogène.

TABLEAU VI

Nature du fer	Hydrogène absorbé, $\text{cm}^3$ pour 100 g de métal	
	Sans catalyseur	En présence de catalyseur
Fer Armco . . . . .	40	115
Fer électrolytique . . . . .	10 à 40	40
Fer électrolytique purifié par zone fondue . . . . .	2	3 à 5

### IV. — Étude micrographique des échantillons chargés en présence de soufre.

Immédiatement après chargement, les échantillons de fer électrolytique présentent un aspect micrographique tout à fait habituel. Les joints de grains qui ont été révélés par le polissage électrolytique qui a précédé le chargement sont toujours visibles et fins. Si nous effectuons un léger polissage électrolytique qui dissout une épaisseur de 1 à 2 microns de fer, nous constatons un élargissement plus ou moins fragmentaire de certains joints, parfois à l'aplomb d'amorces existant en surface. Si nous continuons les polissages, on constate que ces élargissements, ponctuels au début, grandissent, tendent à se rejoindre pour finalement recouvrir certains joints sur toute leur longueur. Si l'on poursuit les polissages, les joints redeviennent ponctuels, puis

reprennent leur aspect normal à une profondeur plus grande. La coupe d'un joint de grain est schématisée sur la figure 7.

Cet aspect des joints de grains est caractéristique du chargement en hydrogène en présence de sulfure de sodium. L'échantillon se chargeant davantage en hydrogène que dans le cas où il n'y a pas d'addition au bain d'électrolyse, on observe encore des soufflures mais elles sont en plus grand nombre (fig. 8,  $\times 600$ )<sup>(16)</sup>.

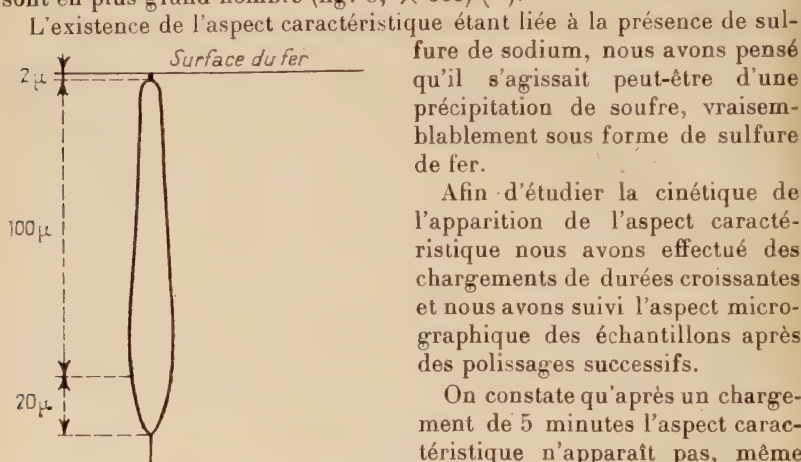


Fig. 7. — Schéma de la coupe du joint de grain, après chargement en hydrogène en présence de soufre.

L'existence de l'aspect caractéristique étant liée à la présence de sulfure de sodium, nous avons pensé qu'il s'agissait peut-être d'une précipitation de soufre, vraisemblablement sous forme de sulfure de fer.

Afin d'étudier la cinétique de l'apparition de l'aspect caractéristique nous avons effectué des chargements de durées croissantes et nous avons suivi l'aspect micrographique des échantillons après des polissages successifs.

On constate qu'après un chargement de 5 minutes l'aspect caractéristique n'apparaît pas, même après des polissages répétés. Il ne peut être observé qu'après une durée de chargement de l'ordre de 10 minutes. Le tableau VII montre l'évolution de l'aspect caractéristique en fonction de la profondeur de fer pour différentes durées de chargement. Dès que cet

TABLEAU VII. — *Evolution de l'aspect caractéristique en fonction de la profondeur de fer pour différentes durées de chargement.*

Durée de chargement	Profondeur de fer en microns pour laquelle il y a		
	Début	Diminution	Disparition totale
	de l'aspect caractéristique		
5 minutes	—	—	—
10 minutes	8	50	100
15 minutes	à	66	100
1 heure	2	90	100
4 heures		100	120

<sup>(16)</sup> S. BESNARD, R. SANTINI et J. TALBOT, C. R., 1957, 245, 965.

aspect apparaît, la précipitation est observable sur une grande profondeur. Elle est maximum aux environs de 50 microns et décroît jusqu'à 100 microns. L'augmentation du temps de chargement ne fait qu'étaler vers les couches plus profondes de l'échantillon la zone où la concentration en soufre est maximum.

Quand la durée de chargement croît de 10 minutes à 4 heures, la profondeur la plus grande de pénétration ne varie que de 100 à 120 microns. Il semble que l'augmentation de la durée de chargement fasse apparaître la précipitation dans des couches moins profondes de l'échantillon. La figure 9 ( $\times 490$ ) est une micrographie de fer de zone fondue. Il a été chargé dans les mêmes conditions que le fer électrolytique et on n'observe que de très rares dilatations de joints.

Signalons que, par suite d'une densité de courant trop forte, il est possible parfois d'obtenir d'énormes soufflures à cheval sur plusieurs joints de grains. Ce cas est exceptionnel, et on évite la production de tels accidents superficiels quand les conditions de chargement sont plus douces.

#### V. — Chargement en hydrogène en présence d'un élément radioactif.

Pour vérifier l'hypothèse d'une pénétration de soufre à l'intérieur du métal, nous avons fait appel à une méthode utilisant un isotope radioactif du soufre qui nous permettrait de vérifier et de localiser cet élément. Le soufre 35 a été utilisé sous forme de sulfure de sodium. Il émet un rayonnement  $\beta$  de 0,167 MeV. Sa période est 87 jours.

Le chargement a été effectué à l'intérieur d'une boîte à gants. Le rayonnement du soufre étant très mou, il est facilement arrêté par une faible épaisseur de matière plastique. Il fallait prendre des précautions spéciales à cause de la formation d'hydrogène sulfuré radioactif. Un courant gazeux a été établi dans la boîte : de l'azote est introduit, et une trompe à eau aspire l'atmosphère de la boîte à travers une série d'absorbants à acétate de plomb, puis de filtres en papier imprégnés d'acétate de plomb. On observe au cours du chargement, c'est-à-dire au fur et à mesure du dégagement d'hydrogène sulfuré, une précipitation dans les premiers absorbants, les derniers restant limpides. A la fin de l'essai on vérifie qu'il n'y a aucune activité sur les filtres.

La solution utilisée contenait 4 mg de sulfure de sodium dans 400 cm<sup>3</sup> de solution. L'activité totale était de 36 mC.

Après chargement, l'échantillon subit des polissages électrolytiques entre chacun desquels est effectué un comptage direct. On constate l'existence d'une activité mesurable jusqu'à une profondeur de 120 microns environ.

**1<sup>o</sup> Méthode chimique.** — Des dosages chimiques du soufre ont été effectués dans des couches successives de fer isolées par dissolution dans l'acide nitrique. Chaque dissolution correspondait à une épaisseur de fer de 2 à 3 microns, calculée par la perte de poids. Le soufre est oxydé par l'eau oxygénée, puis précipité à l'état de sulfate de baryum par la technique des entraîneurs (<sup>17</sup>).

L'installation comprend un tube d'attaque suivi de deux barboteurs à soude.

L'échantillon est suspendu à l'extrémité d'une tige d'acier qui peut coulisser dans le bouchon qui ferme le tube d'attaque. Le diamètre inférieur du tube est tel que 20 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique 7 N correspondent à une hauteur un peu supérieure à celle de l'échantillon. Celui-ci est immergé 1 à 2 secondes dans la solution d'attaque et ressorti aussitôt. De l'eau distillée envoyée par un entonnoir permet le lavage de l'échantillon et l'arrêt de l'attaque. Une circulation d'air est alors établie. Le sulfure contenu dans l'échantillon est passé à l'état de H<sub>2</sub>S (du moins c'est sous cette forme que nous le supposons exister) et a été partiellement oxydé par l'acide nitrique. Les composés non volatils demeurent dans la solution d'attaque. Les composés volatils sont H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub>.

Le courant d'air les expulse dans les barboteurs à soude, où ils se fixent. On vérifie que les gaz qui s'échappent ont une activité nulle. Deux barboteurs sont suffisants pour capter tous les gaz actifs. Le second a une activité 15 fois moindre que celle du premier. Quand l'activité des barboteurs reste constante le tube d'attaque est ouvert, l'échantillon est enlevé et on ajoute 1 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée. La solution est portée à ébullition pendant 5 minutes. On neutralise à la soude et on ajoute 1 cm<sup>3</sup> de solution à 7 g par litre de sulfate entraîneur, 1 cm<sup>3</sup> de solution de chlorure de baryum à 10 g/litre. On laisse reposer une nuit et on filtre le précipité de sulfate de baryum. Les solutions des barboteurs sont tout d'abord acidifiées puis traitées de la même manière. L'activité des précipités de sulfate de baryum est mesurée dans des conditions standard. On trace alors la courbe d'activité, donc de concentration en soufre en fonction du niveau. La figure 10 représente la courbe obtenue. On constate que l'activité est encore décelable à une profondeur de 120 microns. Il faut noter que la décroissance est très rapide au voisinage de la surface. Vers 100 microns l'activité mesurée est sensiblement égale à celle du mouvement propre.

L'étude mathématique de cette courbe montre que la variation de la concentration en soufre en fonction du niveau ne suit pas une loi exponentielle simple en  $\exp(-y)$  ou  $\exp(-y^2)$ , si  $y$  est la distance à la surface libre de l'échantillon. Il ne s'agit donc pas d'une diffusion sim-

---

(<sup>17</sup>) Ph. ALBERT, Thèse Paris, *Annales de Chimie*, 1956 [13], 1.



ple ; il faut tenir compte, dans l'interprétation du phénomène, du rôle de l'hydrogène.

Cette expérience confirme à nouveau la présence de soufre dans toute la région du fer où avaient été observés micrographiquement des précipités aux joints. Cependant le dosage montre une décroissance continue de la teneur en soufre de l'échantillon, alors que par micrographie, l'importance du précipité augmente jusqu'à une profondeur de

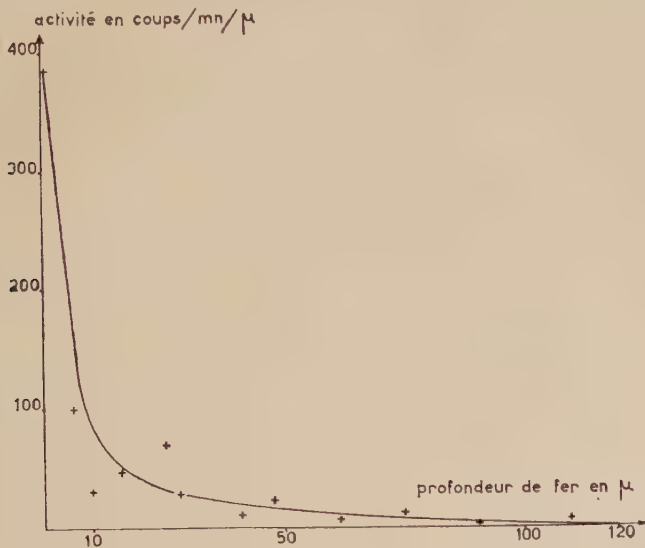


Fig. 10. — Courbe donnant la répartition du soufre dans l'échantillon de fer en fonction de la profondeur.

50 microns environ puis décroît progressivement pour s'annuler à une distance voisine de 120 microns de la surface. Il ne nous a pas été possible de savoir si la mince couche superficielle ne présentant pas de précipité contenait du soufre actif : la surface de l'échantillon après chargement est couverte d'une couche adsorbée difficilement éliminable par lavage. La première attaque élimine cette couche et fait apparaître des précipités. Les essais en présence de phosphore nous apporteront quelques indications à ce sujet.

**2° Méthode autoradiographique.** — Pour préciser la localisation du soufre dans le fer, nous avons utilisé la technique autoradiographique.

Après chargement, les plaquettes sont polies électrolytiquement, puis placées entre deux pellicules photographiques. Le contact est maintenu

pendant trois semaines environ. Le noircissement du film est dû au rayonnement  $\beta$  du soufre 35.

Il existe des plaques à haut pouvoir de résolution. Elles présentaient dans notre cas particulier deux inconvénients : il est difficile d'obtenir des échantillons de fer d'une planéité absolue, le contact métal-plaque est alors mal réalisé en certains points ; d'autre part, l'émulsion est fortement attaquée par le métal en atmosphère non totalement déshydratée. Pour éviter cette attaque, il faut recouvrir la surface métallique d'un vernis qui absorbe un peu de rayonnement, diminuant ainsi la sensibilité. Nous avons donc préféré utiliser du film de rayons X, qui ne s'attaque absolument pas. L'ensemble film-échantillon-film est maintenu dans du papier noir, et glissé dans un tube large en caoutchouc souple. On fait le vide dans le tube, ce qui a pour effet d'appliquer parfaitement le film sur l'échantillon.

La comparaison, au même grossissement, de l'autoradiographie et de la macrographie de la même région de l'échantillon montre que les zones impressionnées de l'autoradiographie, c'est-à-dire celles qui correspondent à la concentration maximum en soufre dans l'échantillon, sont exactement superposables aux joints de grains du métal visibles sur la macrographie (fig. 11 *a* et *b*)<sup>(18)</sup>.

Il faut en conclure que le soufre se répartit essentiellement aux joints de grains du métal. On note cependant sur l'autoradiographie la présence de taches noires en dehors des joints de grains. Celles-ci correspondent à des soufflures. Rappelons que les soufflures sont dues à la recombinaison de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire dans les défauts de structure du réseau. Il faut donc en déduire que le soufre, sous une forme qui reste à déterminer, se trouve présent dans le métal essentiellement dans les joints de grains et dans les défauts.

## VI. — Étude par microscopie électronique du fer chargé en présence d'un élément d'addition.

Nous avons examiné au microscope électronique les éprouvettes chargées en hydrogène en présence d'impuretés puis dégazées, en utilisant la technique de la réplique directe au carbone. Signalons que les micrographies électroniques que nous présentons sont relatives à un chargement en présence d'une quantité importante d'arsenic (de l'ordre de 1 g/100 cm<sup>3</sup>). Nous verrons ultérieurement que les résultats sont analogues à ceux qui ont été obtenus avec le soufre. Les effets sont plus marqués lorsque la quantité d'élément d'addition est plus importante.

La figure 12 ( $\times 20\,000$ ) montre l'aspect d'un joint de grains immédiatement après chargement, sans nouveau polissage de l'éprouvette. On

(18) S. BESNARD et J. TALBOT, *C. R.*, 1958, 246, 607 ; *Rev. Mét.*, 1959, 56, 681.

constate que le joint est fin. La figure 13 ( $\times 10\,000$ ) montre la précipitation aux joints des grains à une profondeur de 5 microns. On constate que la largeur des précipités est beaucoup plus faible que celle que l'on pouvait supposer en examinant les échantillons au microscope optique, puisqu'elle atteint seulement le micron. Il doit se produire à l'examen optique, des effets d'ombre dus à l'incidence de la lumière, qui augmentent la largeur apparente des précipités. Les répliques de carbone permettent d'avoir une idée plus exacte de leurs dimensions<sup>(19)</sup>. Il faut remarquer qu'en dehors des précipités le joint reste très fin. Soulignons à ce propos, l'impossibilité absolue d'envisager une pénétration de la solution de chargement dans l'échantillon par les joints de grains. Ceux-ci présentent des élargissements au sein du métal et non en surface.

### VII. — Propriétés mécaniques du fer chargé en hydrogène en présence de soufre.

Le chargement en hydrogène en présence de sulfure de sodium modifie profondément les propriétés mécaniques du fer électrolytique. L'allongement qui était de 26 p. 100 avant chargement tombe à 7 p. 100 après chargement. La décohésion est intergranulaire. Nous avons vu précédemment que le fer chargé en hydrogène et dégazé recouvrait ses propriétés mécaniques initiales. Si on fait la même expérience sur du fer chargé en présence du sulfure de sodium, on constate que l'élimination de l'hydrogène par chauffage à  $110^{\circ}\text{C}$  ne permet pas de redonner au métal ses propriétés mécaniques initiales. L'allongement n'est alors que de 9 p. 100. Par contre, si une éprouvette chargée en présence de sulfure est ensuite dégazée puis recuite pendant 24 heures à  $850^{\circ}\text{C}$  dans un courant d'hydrogène, elle retrouve son allongement à la rupture voisin de 20 p. 100 (tableau VIII). De plus, son aspect micrographique a changé. Les joints de grains sont redevenus fins et seules subsistent les soufflures classiques.

Dans le cas où il y a seulement de l'hydrogène qui a pénétré dans le fer, le dégazage à  $110^{\circ}\text{C}$  l'élimine et l'altération des propriétés mécaniques due à l'hydrogène disparaît, tout au moins pour la plus grande partie, car le petit écart dû aux soufflures subsiste. Quand l'hydrogène et le soufre sont présents dans le métal, le dégazage à  $110^{\circ}\text{C}$  chasse l'hydrogène mais est insuffisant pour détruire le sulfure qui reste précipité aux joints des grains. Cette précipitation intergranulaire fait que l'allongement reste très faible.

Par recuit sous hydrogène, le sulfure est décomposé, il s'élimine sous

(19) S. BESNARD, Ch. MESSEGER et J. TALBOT, C. R., 1959, 248, 1516.

TABLEAU VIII

	A p. 100	E kg/mm <sup>2</sup>	R kg/mm <sup>2</sup>
Fer pur électrolytique . . . .	26	10,5	21
Le précédent chargé en hydrogène cathodique en présence de Na <sub>2</sub> S.	7	11,5	16
Le précédent dégazé à 110° C . .	9	16	18
Le précédent recuit 24 heures à 850° C dans l'hydrogène . . .	20	13	21

forme d'hydrogène sulfuré. C'est ce qu'on constate par étude micrographique. Les précipités intergranulaires ont disparu, mais les soufflures demeurent. L'étude des propriétés mécaniques confirme ce résultat. En effet, après recuit dans l'hydrogène les caractéristiques mécaniques du métal ont sensiblement repris leur valeur initiale. Le faible écart observé est dû aux soufflures qui provoquent une légère diminution de l'allongement par détérioration partielle de l'homogénéité du métal.

#### VIII. — Influence d'autres éléments d'addition.

L'antimoine a été ajouté au bain d'électrolyse sous forme de trichlorure SbCl<sub>3</sub>. Le chargement a été opéré dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats sont tout à fait comparables à ceux qui ont été obtenus avec le soufre. Après polissage électrolytique, on retrouve l'aspect caractéristique (fig. 14 × 275). La pénétration pour un chargement de 8 heures à — 15° C est décelable jusqu'à une profondeur de l'ordre de 100 microns.

Les propriétés mécaniques du fer chargé en présence d'antimoine sont fortement modifiées. Après chargement, l'allongement passe de 29 à 6 p. 100 et le dégazage à 110° C est insuffisant pour restituer au fer ses propriétés initiales. L'allongement n'atteint encore que 8 p. 100 (fig. 15). Après un chauffage sous vide à 850° C on retrouve sensiblement l'allongement initial et, parallèlement, l'élargissement des joints de grains a disparu. Comme dans le cas du chargement en présence de soufre, les soufflures dues à l'hydrogène sont toujours visibles.

On peut admettre que l'antimoine s'est dissous dans le métal à la température du recuit faisant disparaître la cause de l'élargissement. Ce traitement ne peut éliminer les soufflures qui correspondent à des défauts macroscopiques. Notons que, après ce dernier recuit, les courbes force-allongement présentent une discontinuité entre les domaines de déformation élastique et plastique et on observe même la présence d'un palier. Nous pensons que le recuit a permis la dissolution dans le fer des atomes d'antimoine. Ces atomes peuvent diffuser dans le fer et

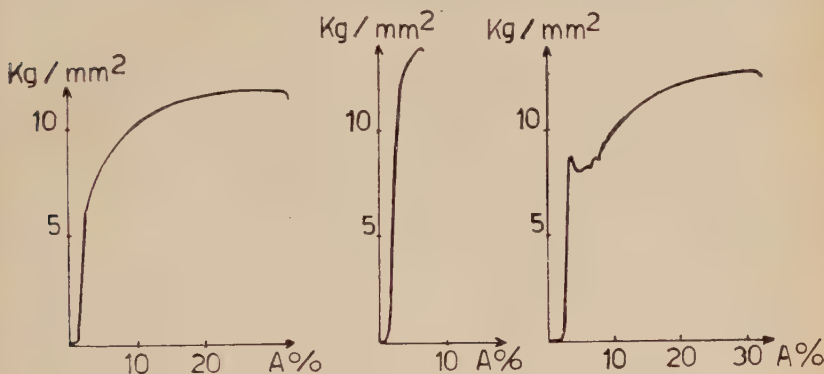


Fig. 15. — Courbes de traction du fer électrolytique :

- a) non chargé en hydrogène ;
- b) chargé en présence d'antimoine ;
- c) chargé en présence d'antimoine et recuit sous hydrogène à 850° C.

venir bloquer les dislocations ce qui détermine la formation de la discontinuité des courbes de traction.

Nous avons également fait des chargements en ajoutant au bain d'électrolyse de l'arsenic que nous avons utilisé sous deux formes : anhydride arsénieux  $\text{As}_2\text{O}_3$  et acide arsénique  $\text{AsO}_4\text{H}_3$ . Les conclusions précédentes sont encore applicables, les résultats expérimentaux étant identiques.

Le phosphore a été utilisé également sous deux formes : phosphure de calcium et phosphate de sodium, à la teneur de 1 mg par litre de solution.

Dans les deux cas, il y a formation de  $\text{PH}_3$  ; on pouvait donc s'attendre à une action analogue. C'est, en effet, ce qu'on a constaté tant en ce qui concerne l'aspect micrographique que la quantité d'hydrogène absorbé et les propriétés mécaniques.

L'apparition des précipités intergranulaires se produit à une plus grande distance de la surface que dans le cas du soufre. Il faut dis-



soudre 5 ou 6 microns de fer pour voir se dessiner l'aspect caractéristique. D'autre part, des chargements ont été effectués avec de l'acide phosphorique marqué au phosphore 32. La courbe d'activité en fonction de la profondeur est du même type que celle obtenue avec le soufre, soit constamment décroissante. Avant d'observer une précipitation, il y a donc déjà du phosphore dans le fer, puisque le dosage par traceur montre qu'il existe une forte activité. Cette activité décroît uniformément, même lorsque la précipitation intergranulaire augmente. Nous pouvons donc en déduire que le phosphore se trouve dans le fer sous deux formes : en solution solide dans une zone superficielle de 6 microns environ, précipité de 20 à 40 microns, la couche intermédiaire de 6 à 20 microns contenant un mélange des deux formes. On observe que la pénétration semble moins importante qu'avec le soufre. Elle ne dépasse pas 40 microns avec le phosphore.

Signalons que le soufre n'agit pas lorsqu'il est à l'état de sulfate. Par chargement dans le bain d'acide sulfurique 10N que nous avons envisagé dans le premier chapitre, aucun précipité n'était observé. La différence de stabilité des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  permet d'interpréter le comportement différent des anions oxygénés du phosphore et du soufre.

Il semble donc que la possibilité de pénétration de ces éléments soit liée à leur propriété commune de former des hydrures. Smialowski aboutit aux mêmes conclusions <sup>(20)</sup> par une méthode électrochimique.

### IX. — Chargement en hydrogène de gros cristaux de fer Armco en présence d'arsenic.

Une plaquette de 4 cm de long et 1,5 cm de large ne contenant qu'un seul joint transversal a été chargée en hydrogène en présence d'arsenic. Sur l'échantillon brut de chargement, on constate que la surface ne présente aucune fissure et qu'aucune précipitation n'est visible.

Après polissage électrolytique des précipités apparaissent sur le joint mais également sur la surface de chacun des deux cristaux (fig. 16 × 150).

Etant donné que le chargement a été de très courte durée (2 minutes) on peut admettre que l'échantillon n'est pas saturé. Donc, comme d'une part, l'examen micrographique montre la présence d'élément d'addition aussi bien aux joints que dans le corps du cristal, et que d'autre part, en un chargement aussi court, l'homogénéisation n'a pas pu se faire, on peut conclure que la pénétration de l'hydrogène et de l'élément d'addition se fait aussi bien par les défauts émergeant dans le corps du cristal que par les joints de grains eux-mêmes.

<sup>(20)</sup> M. SMIALOWSKI, *Chemistry and Industry*, août 1959, 1078.

## X. — Mise en évidence directe de la pénétration de l'élément d'addition au cours du chargement en hydrogène.

1° **Extraction des précipités.** — Nous avons utilisé la méthode classique <sup>(21)</sup> qui consiste à faire une réplique de carbone par vaporisation de carbone sur l'échantillon, à dissoudre ensuite le fer sous-jacent dans une solution alcoolique de brome, les précipités restant fixés sur la pellicule de carbone.

Comme on l'a vu précédemment, la rupture d'un échantillon de fer chargé en hydrogène en présence d'un élément d'addition est intergranulaire. La surface de rupture doit donc présenter un grand nombre de précipités. C'est en effet ce que nous avons constaté par étude microfractographique après chargement en présence d'arsenic (fig. 17). Nous observons sur la réplique de la surface de rupture un grand nombre de taches sombres ayant parfois des formes parfaitement géométriques. De plus (fig. 18), l'opacité à peu près totale de ces plages nous permet de penser que les précipités ont été extraits et qu'ils se trouvent effectivement sur la réplique de carbone. Nous avons pu le vérifier par trois méthodes :

a) **Examen par microdiffraction.** — L'examen en microdiffraction au microscope électronique permet d'obtenir des diagrammes montrant que les précipités observés sont des monocristaux. Si nous choisissons une plage où beaucoup de ces petits précipités se trouvent rassemblés nous obtenons un diagramme formé d'anneaux.

Signalons que l'essai effectué sur des échantillons chargés en présence de soufre nous a permis de constater que les précipités étaient, dans ce cas, fortement attaqués par le brome. La microfractographie montre les emplacements vides où se trouvaient les précipités qui ont été dissous (fig. 19). Certaines régions incomplètement dissoutes permettent toutefois d'obtenir également une diffraction des électrons.

b) **Examen à la microsonde de Castaing.** — Rappelons que le microanalyseur à sonde électronique est destiné à effectuer des analyses élémentaires ponctuelles d'un échantillon d'après l'étude du spectre de rayons X émis par un très petit volume de l'échantillon (diamètre 1 à 2 microns) sous l'action d'un bombardement très localisé d'électrons <sup>(22)</sup>.

---

<sup>(21)</sup> G. HENRY, J. PLATEAU et J. PHILIBERT, *C. R.*, 1958, 246, 2753.

<sup>(22)</sup> R. CASTAING, *Thèse 1951*, Publication ONERA Laboratories, 1956, n° 17 et 55.

L'appareil comprend essentiellement :

— une optique électronique pour produire une sonde électronique de 1 micron de diamètre à la surface de l'échantillon. Elle comprend un canon à électrons et 2 lentilles électro-magnétiques ;

— deux spectromètres à rayons X sous vide de type Johansson, le premier équipé d'un quartz et d'un compteur Geiger-Müller permet l'analyse de tous les éléments de numéro atomique supérieur à 17, le second équipé d'un mica et d'un compteur proportionnel est destiné à l'analyse des éléments légers (numéro atomique 11 à 17) ;

— un microscope optique comprenant un objectif à miroirs coaxial à la deuxième lentille magnétique.

Le repérage des diverses raies du spectre permet l'identification des éléments chimiques présents dans l'échantillon en vertu de la loi de Moseley.

Les éléments lourds sont donc plus faciles à étudier de cette manière que les éléments légers comme le soufre, surtout lorsque la quantité de matière est extrêmement faible. Nous avons donc observé à la sonde une réplique de carbone déposée sur une grille de cuivre. On trouve, au passage sur la valeur de l'angle caractéristique de l'arsenic ( $10^{\circ}7$ ), le pic d'intensité révélant la présence de cet élément. La grille-support étant en cuivre, au passage sur les raies du cuivre soit  $13^{\circ}3$  pour  $K\alpha$  et  $12^{\circ}1$  pour  $K\beta$ , on obtient évidemment un pic d'intensité. Si l'on se déplace sur la réplique on peut obtenir un pic d'intensité sur les angles  $16^{\circ}8$  et  $15^{\circ}3$  qui sont caractéristiques du fer. Cependant, aux points de la réplique où l'on obtient le pic du fer on ne trouve aucun pic d'intensité sur la raie de l'arsenic et inversement. Par conséquent, la précipitation n'est pas constituée par un arsénure de fer. Le fer provient de l'échantillon, il s'est trouvé incomplètement dissous au cours du décollement de la réplique.

c) **Examen aux rayons X.** — Etant donné la petite quantité de précipités existant sur chaque réplique nous avons empilé environ une dizaine de ces répliques pour effectuer l'examen aux rayons X. Un diagramme de Debye-Scherrer a été obtenu avec une anti-cathode de cobalt dans une chambre cylindrique. Les équidistances calculées à partir de ce diagramme correspondent à l'oxyde  $As_2O_5$ .

Il n'est pas vraisemblable que la forme la plus oxydée de l'arsenic se soit produite au cours du chargement en hydrogène puisque l'échantillon, placé à la cathode, se trouve en milieu extrêmement réducteur. L'oxydation a donc eu lieu au cours de l'extraction au brome des précipités. Ceci permet de comprendre pourquoi des précipités demeurent dans les échantillons chargés en arsenic et disparaissent si le chargement a été effectué en présence de soufre, sur les premiers l'oxyde  $As_2O_5$ .

se forme alors que dans les seconds l'anhydride sulfureux formé s'élimine.

Pour connaître la forme sous laquelle se trouve dans le fer l'élément qui a pénétré, il est donc nécessaire d'opérer directement sur le métal. Les teneurs en cet élément sont cependant trop faibles pour permettre une identification par les rayons X.

**2° Utilisation de la microsonde de Castaing sur l'échantillon chargé (\*).** — Une étude directe a donc été entreprise à la microsonde par observation d'échantillons de fer chargés en hydrogène en présence d'acide arsénique puis polis au diamant de manière à enlever quelques microns de fer. Le polissage électrolytique a été écarté car il risque, d'une part de déchausser les précipités, d'autre part, de les dissoudre ou de les oxyder, alors qu'on pallie ces difficultés avec le polissage au diamant. La microscopie optique montre l'existence de joints de grains fins et d'autres assez fortement ouverts. Rappelons qu'en surface, avant tout polissage, tous les joints sont fins et exempts de fissures pouvant amener un contact de la solution de chargement avec l'intérieur du métal. Le spectroscope étant réglé sur l'angle correspondant à la raie  $K\alpha$  de l'arsenic ( $10^{\circ}7$ ) on déplace l'échantillon sous le pinceau d'électrons. Au passage sur les joints de grains un pic d'intensité est observé qui révèle la présence d'arsenic (fig. 20). Remarquons que de l'arsenic se trouve aussi bien dans les joints fins que dans les joints élargis. Cependant, les valeurs relatives des pics d'intensité ne doivent pas nous permettre de déduire un rapport réel de concentration entre les deux joints. En effet, sur ces deux joints, l'effet de relief est différent, la surface du joint frappée par les électrons est différente, l'absorption également. Le renseignement donné par la sonde n'est donc du fait même de l'état de surface de l'échantillon, que qualitatif.

Si le pinceau d'électrons vient frapper l'intérieur d'un grain et que nous faisons varier l'angle du spectroscope, nous constatons que l'intensité transmise reste constante. Donc la sonde ne décèle pas la présence d'arsenic dans la masse même du métal. La limite de détection peut être évaluée à environ 1 p. 100 étant données les conditions assez défavorables dans lesquelles nous nous trouvons. Rappelons d'autre part que nous avons utilisé dans ces expériences un fer électrolytique polycristallin.

Nous avons constaté que l'angle de  $10^{\circ}7$  sous lequel est émis le rayonnement caractéristique de l'arsenic est le même que celui sous lequel la raie L du plomb est émise. Or, les chargements sont effectués avec une anode en plomb, donc cet élément risque de passer en solu-

---

(\*) Cette étude a été effectuée au C. E. A. dans le service de M. Adda à qui j'exprime ici tous mes remerciements.



tion et de venir se redéposer à la cathode sur le fer. Les spectres K et L sont différents et le spectre L présente une deuxième raie d'intensité égale à la moitié de la première. Nous avons donc vraisemblablement un spectre K mais nous avons cependant voulu vérifier que les pics observés étaient bien dus à l'arsenic et non au plomb. Pour lever l'indétermination, nous avons chargé en hydrogène en présence de soufre un échantillon de fer en utilisant toujours l'anode de plomb. L'analyse à la microsonde n'a révélé aucun pic d'intensité pour  $10^6$ . Le rayonnement obtenu précédemment était donc bien dû à l'arsenic et non au plomb.

La présence d'arsenic dans le fer a donc été mise en évidence de façon spécifique.

### XI. — Conclusion.

En conclusion, l'addition de traces de soufre, d'arsenic, d'antimoine ou de phosphore au bain d'électrolyse augmente l'aptitude du fer électrolytique au chargement en hydrogène cathodique et lui confère des propriétés mécaniques nouvelles. Si on utilise du fer de zone fondue, le phénomène n'est pas observable.

L'aspect micrographique des échantillons ainsi chargés est caractérisé par l'existence de précipités aux joints de grains et nous avons été conduits à admettre la présence de l'élément d'addition à l'intérieur du métal. Nous avons pu en donner une preuve directe par dosage et autoradiographie en utilisant des isotopes radioactifs.

L'examen au microscope électronique confirme l'existence des précipités aux joints de grains.

Dans nos conditions opératoires la précipitation aux joints des grains ne commence à se produire qu'après un chargement d'une dizaine de minutes. Elle est alors immédiatement observable jusqu'à une profondeur d'une centaine de microns.

Il semble que la possibilité de pénétration des éléments soit liée à leur propriété commune de former des hydrures.

L'utilisation de la microsonde de Castaing permet de mettre en évidence directement la présence de ces éléments, que l'extraction par le brome sur réplique de carbone permet d'obtenir sous forme oxydée.

## CHAPITRE III

### **Influence de la pureté du fer sur sa fragilité à basse température.**

Les essais de traction à basse température ont pour but d'étudier le processus de déformation et de rupture des métaux. La rupture d'un métal peut être fragile, ductile ou intergranulaire. La microscopie électronique montre qu'à chacun de ces types de rupture correspond un



faciès particulier <sup>(23)</sup>. On sait ainsi reconnaître par les cupules une rupture ductile et par les rivières une rupture fragile ou par clivage.

La fragilité à basse température a été liée par les chercheurs à différents facteurs : la taille des grains <sup>(24)</sup>, l'orientation <sup>(25)</sup>, la pureté <sup>(26)</sup>. Les macles, au contraire, ne semblent pas être une cause de la fragilité <sup>(27)</sup>.

L'observation fortuite d'une rupture fragile du fer de zone fondue, à la température de l'azote liquide, nous a conduite à préciser les conditions d'obtention de cette fragilité et à étudier l'influence de la pureté du fer sur le phénomène.

### I. — Conditions d'obtention de la fragilité dans l'azote liquide du fer de zone fondue.

Des courbes de traction dans l'azote liquide ont été effectuées sur éprouvettes plates avec une micromachine Chévenard spécialement adaptée.

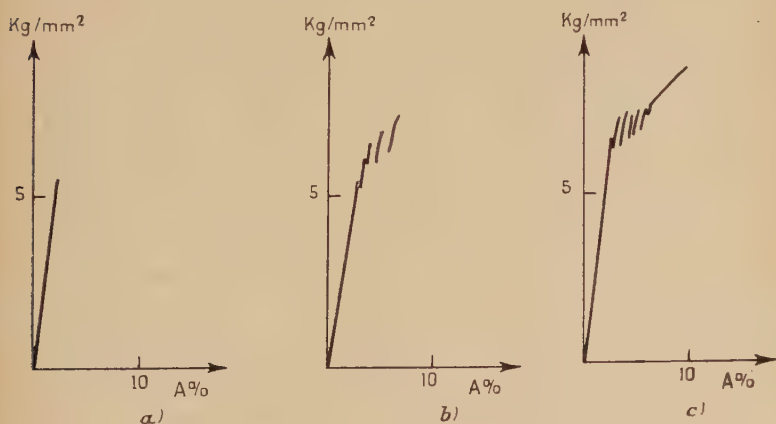


Fig. 21. — Courbes de traction dans l'azote liquide de fer de zone fondue :

- a) recuit longuement au-dessus de  $t_c$  ;
- b) après un recuit de courte durée au-dessus de  $t_c$  ;
- c) après recuit au-dessous de  $t_c$ .

<sup>(23)</sup> C. CRUSSARD, R. BORIONE, J. PLATEAU, Y. MORILLON et F. MARATRAY, *Rev. Mét.*, 1956, **53**, 426.

<sup>(24)</sup> SMITH, SPANGLER et BRICK, *Trans. A.S.M.*, 1954, **46**, 973 ; Z. S. BASINSKY et A. S. SLEESWYK, *Acta Met.*, 1957, **5**, 176.

<sup>(25)</sup> W. D. BIGGS et P. L. PRATT, *Acta Met.*, novembre 1958, 694 ; N. P. ALLEN, B. E. HOPKINS et J. E. McLENNAN, *Proc. Roy. Soc.*, 1956, A **234**, 221.

<sup>(26)</sup> W. D. BIGGS, *Iron and Steel*, février 1958, **31**, n° 2, 57.

<sup>(27)</sup> J. R. LOW et R. G. FEUSTEL, *Acta Met.*, 1953, **1**, 183.

Le fer de zone fondue est écroui de 95 p. 100, découpé en éprouvettes de traction puis recuit sous vide à différentes températures et refroidi lentement.

Lorsque la température de recuit ne dépasse pas une certaine valeur  $t_c$  que nous avons appelée température critique de recuit, le fer de zone fondue refroidi lentement est ductile dans l'azote liquide. Cette température critique de recuit est située, pour le fer de zone fondue, entre 550° et 600° C. Quelle que soit la durée du recuit, au-dessous de la température  $t_c$ , la courbe de traction dans l'azote liquide a l'aspect *c* (fig. 21), c'est-à-dire qu'elle présente une zone de déformation élastique suivie d'une zone de déformation discontinue et d'une zone de déformation plastique continue. Après un recuit prolongé à une température supérieure à  $t_c$ , la courbe de traction est du type *a* : la rupture se produit sans déformation plastique apparente. Pour un recuit court, dont la durée maximale est fonction de la température, la courbe est du type *b* (fig. 22). On observe une zone de déformation élastique suivie d'une zone de déformation discontinue (28).

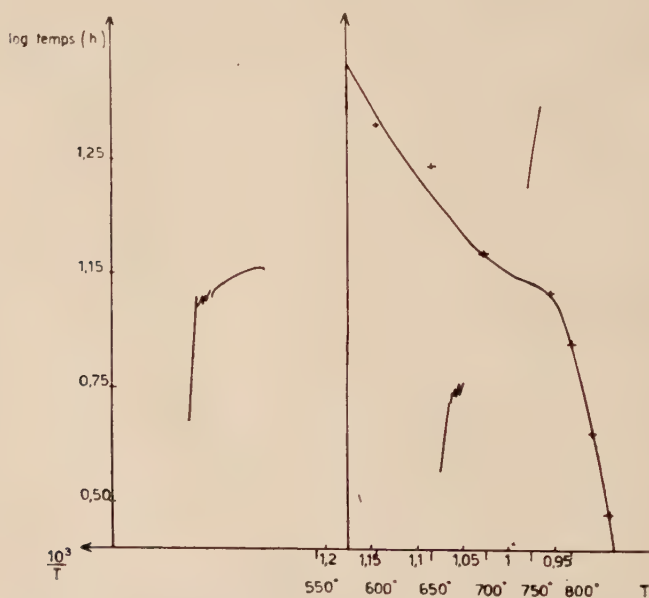


Fig. 22. — Domaines d'existence des trois types de courbes de traction en fonction de la température et de la durée de recuit.

(28) S. BESNARD et J. TALBOT, *C. R.*, 1958, **247**, 1612 ; *Acta Met.*, 1959, **7**, 517.

## II. — Les macles. Étude micrographique.

Les « dents de scie » de la courbe *b* peuvent être attribuées à l'allongement discontinu causé par l'apparition de macles. Leur formation s'accompagne de l'émission d'une onde sonore. Ces dents de scie peuvent également correspondre à des empilements de dislocations passant à travers les barrières qui les retenaient <sup>(29)</sup>. Un glissement dû à un échauffement localisé ou bien l'instabilité purement mécanique du réseau sous les tensions élevées appliquées à basse température, sont également des causes qui ont été envisagées <sup>(30)</sup>. Par des essais de traction interrompus et des examens micrographiques alternant avec des polissages électrolytiques, les dents de scie obtenues à 77° K, se sont révélées s'accompagner de glissements et de macles simultanées <sup>(31)</sup>.

Les courbes du type *a* ne présentent pas de dents de scie, cependant, l'examen micrographique révèle l'existence de macles (fig. 23). Lorsque la courbe est du type *a* ou *b* les macles sont localisées dans certaines zones de l'échantillon et en particulier à la cassure et près des têtes. Lorsque la courbe est du type *c* les macles ne sont plus localisées mais réparties sur toute la longueur de l'éprouvette. La tension appliquée a donc été supérieure à celle qui est nécessaire à la formation des macles, alors que, dans le cas précédent elle est inférieure, les macles ne se forment que dans les régions où localement se produit une grande concentration de contrainte.

Les macles présentent un bord lisse et un bord dentelé. L'existence de ce dernier a été expliquée par la formation d'un glissement <sup>(32)</sup>.

## III. — Étude par microscopie électronique des faciès de rupture.

L'étude par microscopie électronique des surfaces de rupture a été réalisée par la technique de la microfractographie. Rappelons que cette méthode consiste à vaporiser une mince couche de carbone, de préférence sous deux incidences distinctes, sur la surface de rupture. Une attaque dans une solution alcoolique de brome dissout la couche de fer sous-jacente et décolle la réplique de carbone que l'on examine ensuite au microscope électronique.

Dans le cas des courbes du type *a* ou *b*, la microfractographie présente un faciès de rivières caractéristique de la rupture fragile (fig. 24).

<sup>(29)</sup> ROSENBERG, *Metal. Rev.*, 1958, **3**, n° 12, 357.

<sup>(30)</sup> P. HAASEN, *Trans. A.I.M.E.*, 1958, 422.

<sup>(31)</sup> R. L. SMITH et J. L. RUTHERFORD, *J. of Metals*, 1957, 857.

<sup>(32)</sup> D. HULL, *Acta Met.*, 1960, **8**, 11.

Dans le cas *c* on observe simultanément le faciès en rivières d'une rupture fragile et celui en cupules d'une rupture ductile (fig. 25). Cet aspect est tout à fait nouveau et n'a été obtenu qu'avec du fer de zone fondue. Signalons qu'au fond des cupules observées sur le métal de haute pureté, on n'observe jamais de précipité. Si l'on admet que ce sont les précipités visibles au fond des cupules sur les aciers qui sont les amorces de leur formation, on doit admettre ici, si le mécanisme est le même, que les 15 p. p. m. de carbone présents dans le fer et non dissous après refroidissement lent <sup>(33)</sup> se trouvent à l'état de précipités si ténus qu'ils sont invisibles au microscope électronique à un grossissement de l'ordre de 15 000 (fig. 26).

#### IV. — Étude comparée de la fragilité sur des fers de différentes puretés.

La pureté du fer joue un rôle fondamental sur la valeur de la température critique de recuit. Pour le fer électrolytique, la température critique de recuit est voisine de 850° C. L'écart est donc considérable (200° C) entre les valeurs relatives à ce métal et au fer de zone fondue. En ce qui concerne l'Armco, nous ne pouvons mettre en évidence une température critique que si le métal a été purifié par un recuit de 6 jours dans l'hydrogène à 950° C. Ce traitement a éliminé la plus grande partie des impuretés métalloïdiques contenues dans le fer.

Notons que la température critique de recuit ainsi déterminée correspond au choix que nous avons fait de la température de l'essai de traction.

En effet, un échantillon recuit 24 heures sous hydrogène à 550° C, donc ductile dans l'azote liquide (— 196° C) a été tractionné dans l'hydrogène liquide (— 253° C). Il n'avait aucun allongement et la rupture était fragile.

Inversement, des échantillons fragiles à l'azote liquide, c'est-à-dire recuits 24 heures sous hydrogène à 700° C, ont été tractionnés à — 78° C, dans le mélange neige carbonique acétone. Ils se sont allongés avant rupture. D'autre part, la température n'étant pas suffisamment basse, on n'observait pas la formation de macles mécaniques.

La courbe temps de recuit-température, séparant les domaines d'existence des courbes de traction des types *a* et *b* est fonction de la pureté du fer, comme la température critique de recuit. Considérons un point de la courbe relative au fer de zone fondue par exemple 24 heures et 700° C. Ajoutons des traces de carbone au fer considéré : pour la même durée de 24 heures de recuit la température de transition devient

---

<sup>(33)</sup> B. MIGAUD, *Rev. Mét.*, mars 1960.

750° C. Si par recuit sous hydrogène, nous éliminons le carbone introduit, la température de transition redevient 700° C.

Le phénomène de fragilité est donc lié à la pureté du fer. La fragilité apparaît après des recuits à température d'autant plus basse que le fer est plus pur. Le carbone, s'il a un effet net sur le phénomène, n'est cependant pas une impureté spécifique car la teneur en carbone des fers électrolytique et de zone fondue est voisine, alors que l'écart de température critique de recuit est important. Les autres impuretés jouent donc également un rôle. Cependant, notons que le phénomène de fragilité ne peut pas être attribué à une précipitation ou à une migration d'atomes en solution solide, car il est parfaitement irréversible : il est impossible par quelque traitement thermique que ce soit, de rendre la ductilité à un métal fragilisé. Pour détruire l'effet de recuit au-dessus de la température critique de recuit, il faut écrouir fortement les échantillons et recuire au-dessous de la température critique de recuit.

#### V. — Influence des défauts sur le phénomène de fragilité.

Le phénomène de fragilité apparaissant à partir d'une température de recuit bien définie, on pouvait penser qu'il était en relation avec une ségrégation d'impuretés par exemple aux joints des grains. Cependant, le fer de zone fondue contient très peu d'impuretés et, surtout, le phénomène observé est irréversible. On pouvait donc également envisager une élimination, du moins partielle, de défauts au cours du recuit, bien que les mesures de résistivité à basse température et de frottement interne faites à partir du métal écroui, en fonction de la température du recuit isochrone, n'aient montré aucune variation discontinue au passage de la température critique. Si cette hypothèse est exacte, il doit être possible de rendre sa plasticité au fer fragile en créant des défauts dans le métal recuit au-dessus de la température critique. Nous avons utilisé plusieurs méthodes :

1° *Par allongement.* — Après recuit de fragilisation à 700° C, nous avons donné un léger écrouissage par allongement à température ordinaire à des éprouvettes de traction. Sur l'une d'elles, l'allongement a été de 5 p. 100, sur d'autres, de 3, 2, 1 p. 100, la traction de la dernière a été effectuée juste au-delà de la discontinuité à la limite élastique.

On observe que, dans tous les cas, les éprouvettes restent fragiles par traction dans l'azote liquide.

2° *Par laminage.* — Après recuit de fragilisation à 700° C, nous avons donné des écrouissages variables par laminage. Cette méthode n'a pas permis non plus de redonner au fer sa plasticité.



3° *Par pliage*. — Nous avons tenté de donner un écrouissage par pliage qui crée un excès de dislocations de même signe. La fragilité est demeurée.

4° *Par traitement thermique*. — Nous avons trempé à l'eau des échantillons recuits au-dessus et au-dessous de *tc*. Dans tous les cas, la rupture dans l'azote liquide des éprouvettes ainsi trempées a lieu sans aucun allongement. La trempe provoque donc une fragilité.

Cependant ce phénomène est différent de la fragilité étudiée ici. En effet, si la température à partir de laquelle on a trempé est inférieure à *tc* et si la trempe est suivie d'un recuit à basse température ou même d'un simple vieillissement à 55° C pendant 24 heures, le fer retrouve sa ductilité dans l'azote liquide. Le phénomène observé dans ce cas étant réversible est donc différent de celui que nous avons mis en évidence.

Il ne nous a donc pas été possible de redonner sa plasticité à un fer fragilisé autrement que par un fort écrouissage suivi d'un recuit à basse température.

Dans un même ordre d'idées, nous nous sommes demandé si les phénomènes observés n'étaient pas en relation avec une texture particulière du métal écroui ; des essais ont été effectués sur des éprouvettes préparées par laminages croisés à partir de 10,5 ou 1 mm jusqu'à 0,2 mm suivis d'un recuit de 24 heures à 850° C sous courant d'hydrogène. Dans tous les cas la rupture a lieu sans allongement.

Cependant, l'hypothèse que nous avons faite du rôle des défauts sur l'apparition de la fragilité est étayée par l'expérience que nous avons décrite dans le chapitre premier : nous avons étudié par chargement en hydrogène cathodique l'état structural des fers fragile et non fragile à la température de l'azote liquide.

Il est remarquable de constater que pour un écart de 50° C dans la température de recuit, l'aspect du fer chargé en hydrogène est totalement modifié. Le fer recuit à la température la plus basse est couvert de soufflures après chargement cathodique, alors que celui qui a été recuit à une température légèrement plus élevée n'en présente que très peu.

Comme nous l'avons indiqué dans le premier chapitre, le fait que le fer de zone fondue, recuit à 550° C se charge en hydrogène cathodique alors que s'il est recuit à une température supérieure il n'absorbe pas d'hydrogène, est en relation directe avec l'élimination des défauts au cours de recuit. En rapprochant ce résultat de celui obtenu par l'étude des propriétés mécaniques à basse température, on est conduit à admettre le rôle des défauts dans le phénomène de fragilité observé. Tant que des défauts sont présents, des sources de Frank Read sont créées et le métal peut se déformer plastiquement. Quand ils sont éliminés par le recuit, le métal se rompt suivant ses plans de clivage.

Le fer de zone fondue a donc permis de mettre en évidence un phénomène nouveau, une fragilité à basse température directement liée aux conditions de recuit du métal <sup>(34)</sup>.

## CONCLUSIONS

1° Le rôle des défauts du fer dans l'absorption des protons a été mis en évidence de différentes manières :

a) *Par comparaison de l'aptitude au chargement cathodique d'échantillons de fer de différentes puretés.* — C'est le fer purifié par zone fondue, c'est-à-dire le plus pur tant chimiquement que physiquement, qui absorbe le moins d'hydrogène, puis le fer électrolytique et enfin le fer Armco. Quand la pureté augmente la quantité d'hydrogène absorbé diminue. Or nous avons pu montrer que dans les conditions dans lesquelles nous avons opéré le fer de zone fondue ne contenait que des quantités négligeables de défauts mono- et tridimensionnels. Ce sont donc les dislocations qui favorisent la pénétration de l'hydrogène dans le fer ;

b) *Par étude d'échantillons d'un même métal présentant des états structuraux différents.* — Ainsi, la polygonisation apporte un perfectionnement à l'état recuit du fer. Les dislocations, initialement réparties de manière quelconque au sein des cristaux, se trouvent à la suite du traitement de polygonisation rassemblées en parois limitant des sous-blocs physiquement plus parfaits que le métal de départ puisqu'ils ne contiennent plus qu'un petit nombre de dislocations isolées. Comme on pouvait le supposer, la quantité d'hydrogène absorbé par le métal polygonisé est inférieure à celle qui est absorbée par le même métal non polygonisé ;

c) *Par étude des propriétés mécaniques.* — La courbe de traction d'éprouvettes de fer même très pur, présente un léger décrochement à la limite élastique. La théorie de Cottrell interprète ce phénomène par un blocage des dislocations par certains atomes d'impuretés. Dès l'introduction d'une faible quantité d'hydrogène dans le fer la discontinuité à la limite élastique disparaît montrant une interaction de l'hydrogène avec les dislocations. En effet, les protons qui remplacent les atomes d'impuretés qui bloquaient les dislocations ont une mobilité suffisamment grande, à la température ordinaire, pour suivre les dislocations dans leur mouvement ; il en résulte que les courbes de traction ne présentent plus de discontinuité à la limite élastique.

---

<sup>(34)</sup> S. BESNARD, *Colloque des métaux purs*, 1959. Publ. C.N.R.S., 1960.

2° Les éléments susceptibles d'accroître les effets de l'hydrogène sur les propriétés du fer ont une action directe sur le métal. Ainsi, le soufre pénètre effectivement dans le fer à une profondeur d'une centaine de microns en 1/2 heure de chargement à  $-15^{\circ}\text{C}$ . Ces éléments se localisent aux joints des grains où ils forment des précipités qui peuvent avoir un micron de largeur et quelques dizaines de microns de longueur. Cette précipitation est visible par micrographie et l'utilisation d'isotopes radioactifs permet, par autoradiographie, de confirmer l'existence de ce précipité intergranulaire. Il est important de noter que ces additions au bain de chargement sont pratiquement sans effet sur le comportement du fer de zone fondue.

3° L'existence d'une précipitation intergranulaire dans le métal chargé en présence d'un de ces éléments donne au métal des propriétés mécaniques nouvelles. D'une part, la rupture est intergranulaire, d'autre part, le simple étuvage, qui élimine l'hydrogène introduit, ne suffit pas pour redonner au fer ses caractéristiques de départ, comme c'est le cas après un chargement en hydrogène sans addition. Pour que le fer recouvre ses propriétés initiales, il est nécessaire de recuire l'échantillon sous courant d'hydrogène à une température convenable de manière à éliminer le soufre par exemple sous forme d'hydrogène sulfuré.

4° On peut considérer comme favorisant l'action de l'hydrogène tous les éléments susceptibles de former des hydrures. Il en est ainsi du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine et du phosphore, à condition toutefois qu'ils ne soient pas engagés dans un anion très stable comme c'est le cas pour le soufre dans l'anion oxygéné  $\text{SO}_4^{2-}$ , qui ne peut être détruit pour former  $\text{S}^{2-}$  ou  $\text{HS}^-$ .

5° Un phénomène nouveau de fragilité à basse température a été mis en évidence sur le fer de zone fondue.

La température de recuit des éprouvettes conditionne le mode de rupture. Celle-ci est ductile si le fer a été recuit au-dessous d'une certaine température, que nous avons appelée température critique de recuit. Si le recuit est effectué au-dessus de cette température, la rupture dans l'azote liquide se produit sans qu'un allongement soit visible sur la courbe de traction et la microfractographie montre des rivières caractéristiques du clivage.

La pureté du métal a une grande influence sur la valeur de cette température critique de recuit. Elle est située entre  $500^{\circ}$  et  $600^{\circ}\text{C}$  pour le fer de zone fondue. Pour le fer électrolytique elle est de l'ordre de  $850^{\circ}\text{C}$ . Dans le cas du fer Armco, on ne peut la mettre en évidence que

si le métal a été recuit longuement dans l'hydrogène à température élevée, donc après élimination de la majeure partie des impuretés métalloïdiques.

Tant qu'un nombre suffisant de défauts efficaces à basse température existe dans le métal, celui-ci peut se déformer plastiquement. Quand, par recuit, ce nombre a été amené au-dessous d'un certain seuil, le métal se rompt suivant ses plans de clivages.

(Laboratoire de Chimie Métallurgique  
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine).





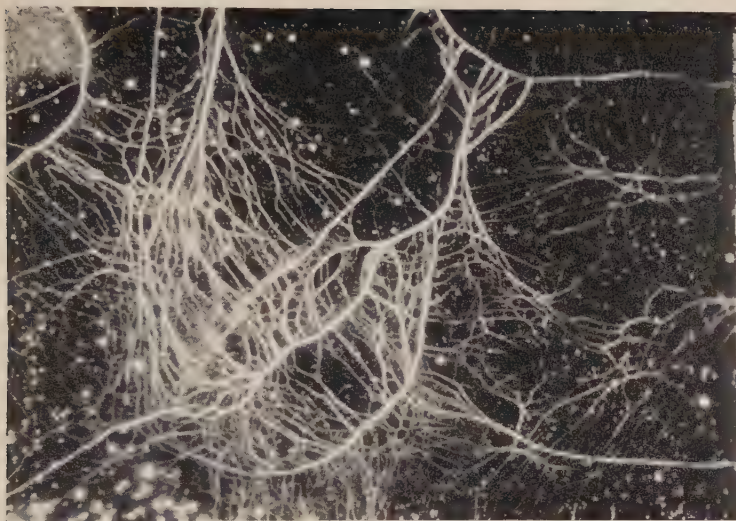


Fig. 3. —  $\times 265$ . Fer de zone fondue polygonisé  
par passage du point de transformation  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ .

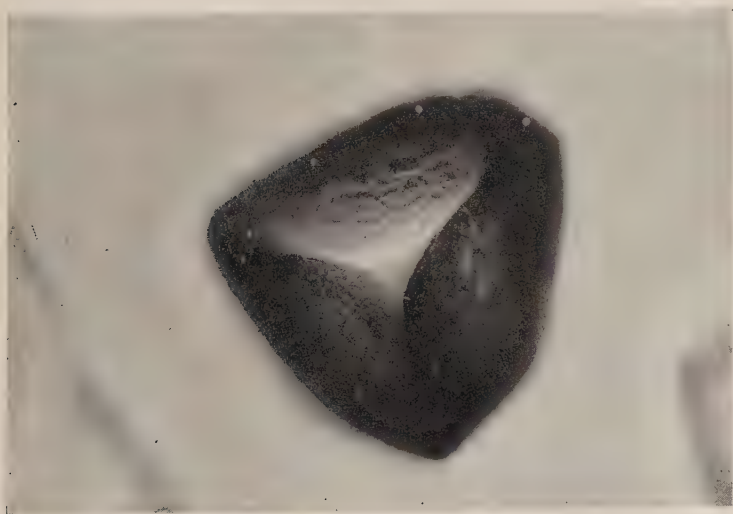


Fig. 4. —  $\times 510$ . Soufflure observée sur un échantillon de fer électrolytique  
chargé en hydrogène. On remarque le contour pseudo-géométrique de cette  
soufflure.

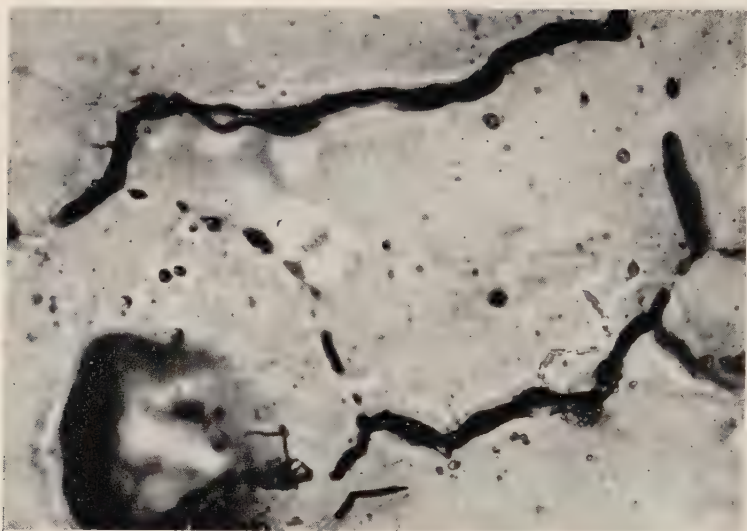


Fig. 8. —  $\times 600$ . Fer électrolytique chargé en hydrogène en présence de sulfure de sodium. On note la présence d'une soufflure et l'aspect caractéristique des joints de grains.

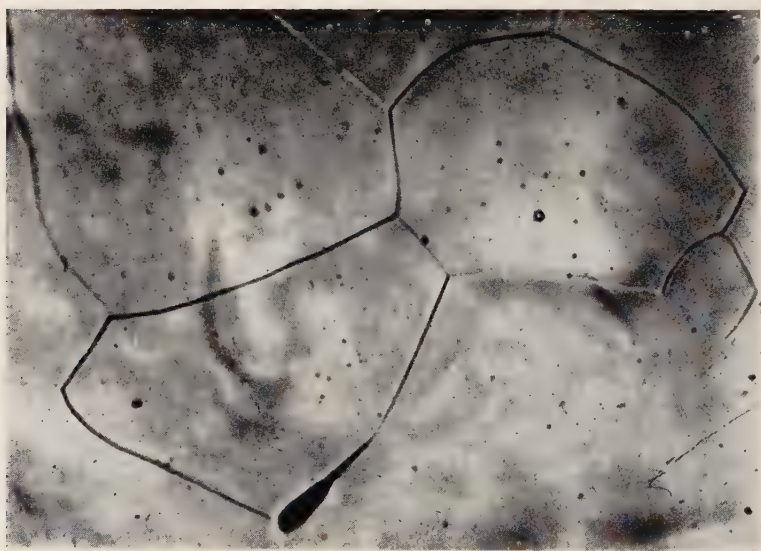


Fig. 9. —  $\times 490$ . Fer de zone fondue chargé en hydrogène en présence de sulfure de sodium et poli électrolytiquement. On note la différence avec la figure 8 relative à un fer électrolytique donc de pureté inférieure à celle du fer de zone fondue.

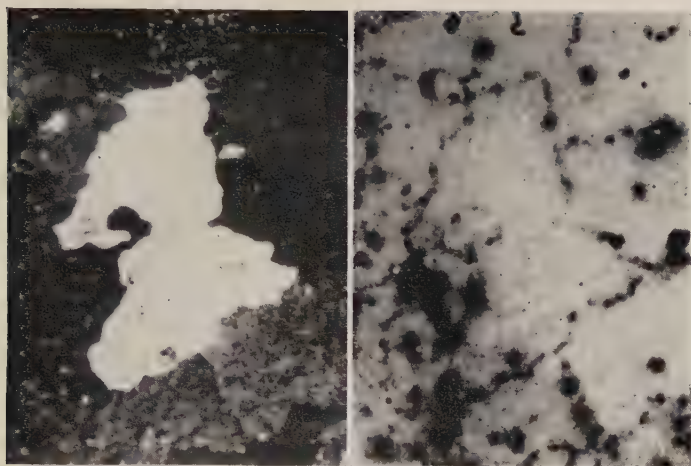


Fig. 11. —  $\times 11$ . Échantillon de fer chargé en hydrogène cathodique en présence de sulfure de sodium marqué au soufre.

*A gauche* : aspect micrographique.

*A droite* : autoradiographie effectuée sur la même plage.

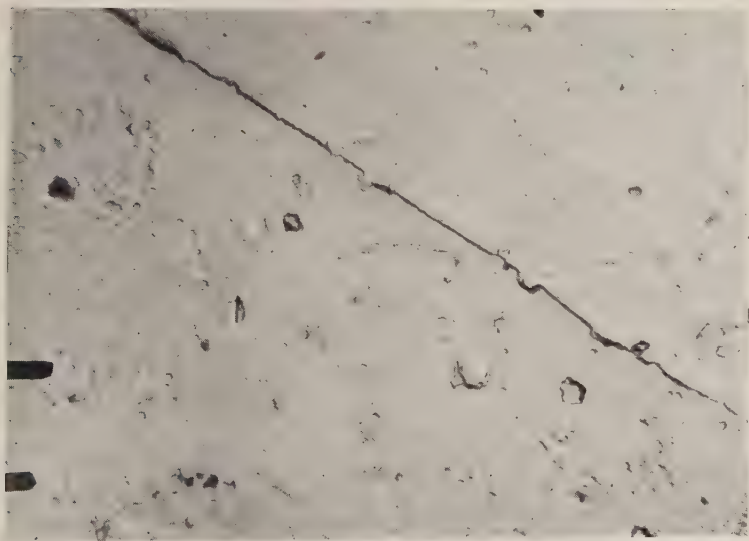


Fig. 12. —  $\times 20\,000$ . Joint de grains de fer électrolytique chargé en présence de sulfure de sodium. L'échantillon n'a pas été poli après chargement.



Fig. 13. —  $\times 10\,000$ . Précipitation aux joints de grains de fer électrolytique chargé en présence de sulfure de sodium et poli électrolytiquement de manière à dissoudre 5 microns environ de fer.

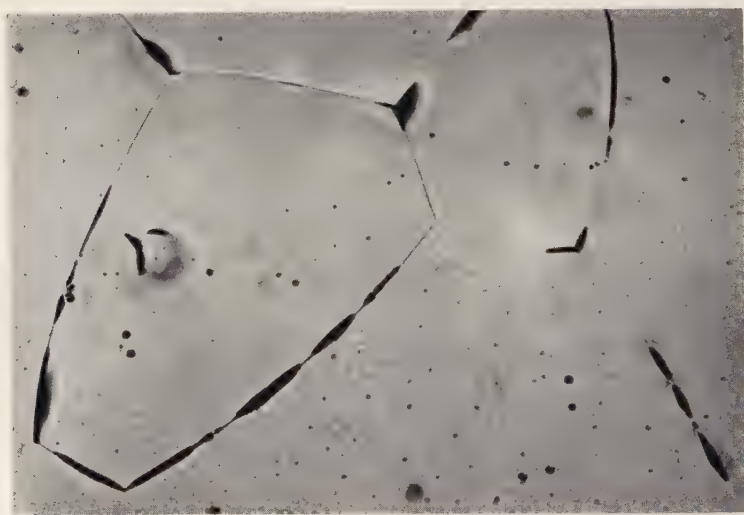


Fig. 14. —  $\times 275$ . Aspect caractéristique d'un échantillon de fer électrolytique après chargement en présence d'antimoine.



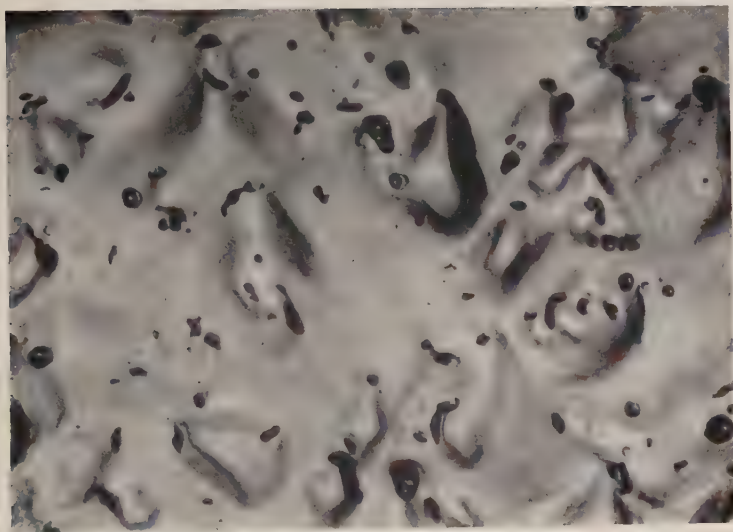


Fig. 16. —  $\times 150$ . Gros cristal de fer Armco chargé en hydrogène en présence d'arsenic et poli électrolytiquement. On note l'existence d'une précipitation dans le volume du cristal.

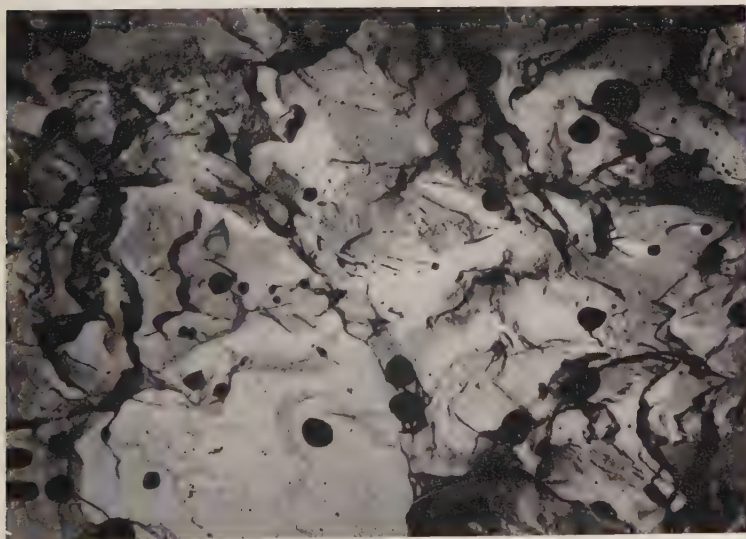


Fig. 17. —  $\times 4\,000$ . Microfractographie d'un échantillon de fer chargé en présence d'arsenic. On observe sur la réplique de carbone la présence de nombreux précipités.



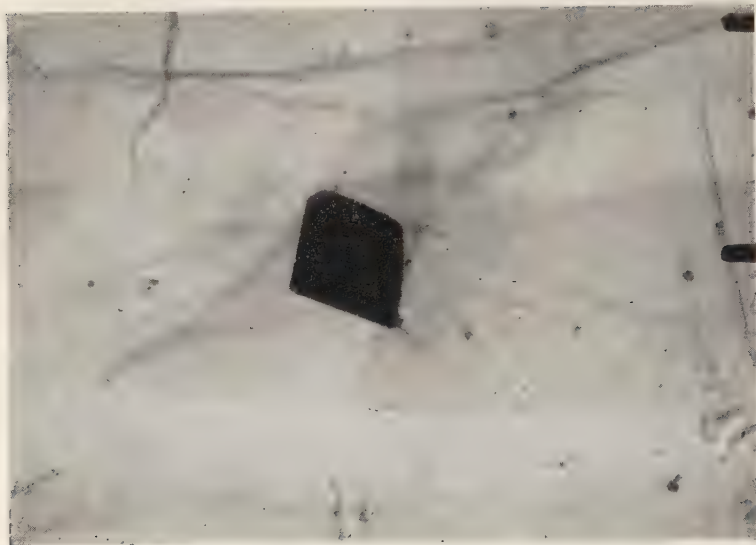


Fig. 18. —  $\times 22\,000$ . Précipité de forme géométrique extrait d'une réplique.

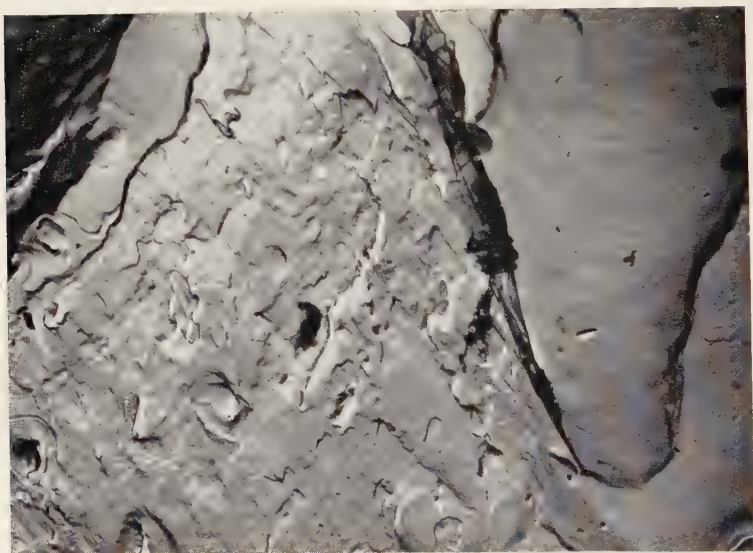


Fig. 19. —  $\times 5\,000$ . Microfractographie effectuée sur un échantillon de fer chargé en hydrogène en présence de soufre. Les précipités ont été détruits par le brome. On ne voit que la trace de leur emplacement sur la réplique.

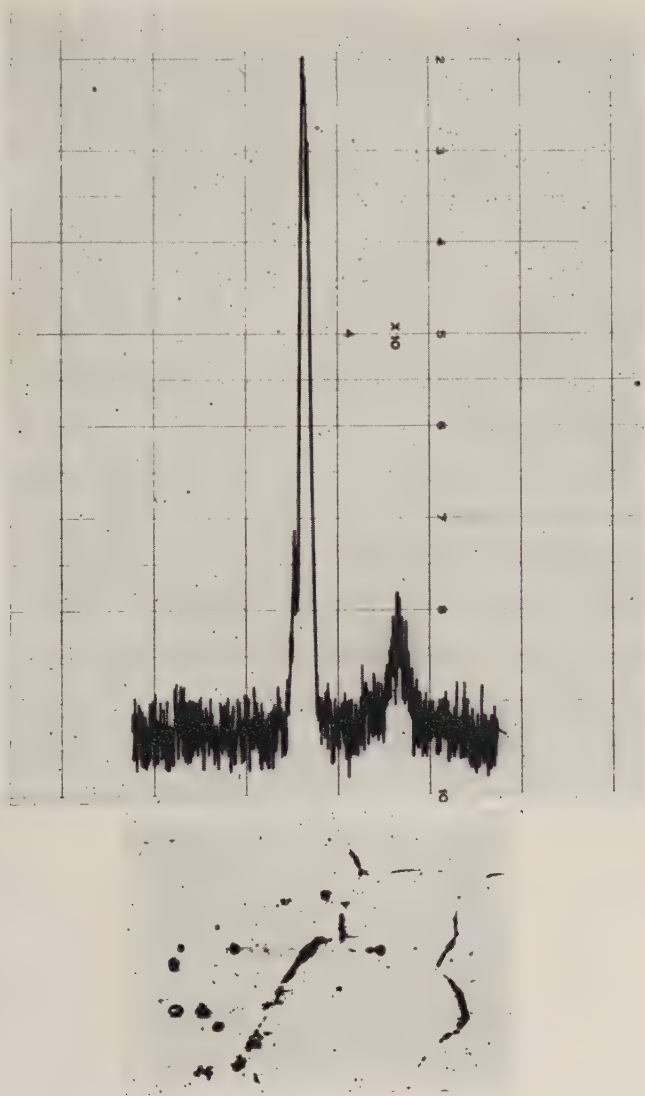


Fig. 20.

*En bas* :  $\times 400$ . Micrographie de l'échantillon de fer chargé en hydrogène en présence d'arsenic et examiné à la microsonde de Castaing. On repère le déplacement du pinceau d'électrons par la tache de contamination.

*En haut* : Enregistrement correspondant de l'intensité du rayonnement émis. On note un pic pour  $10^7$  correspondant à la raie  $K\alpha$  de l'arsenic.

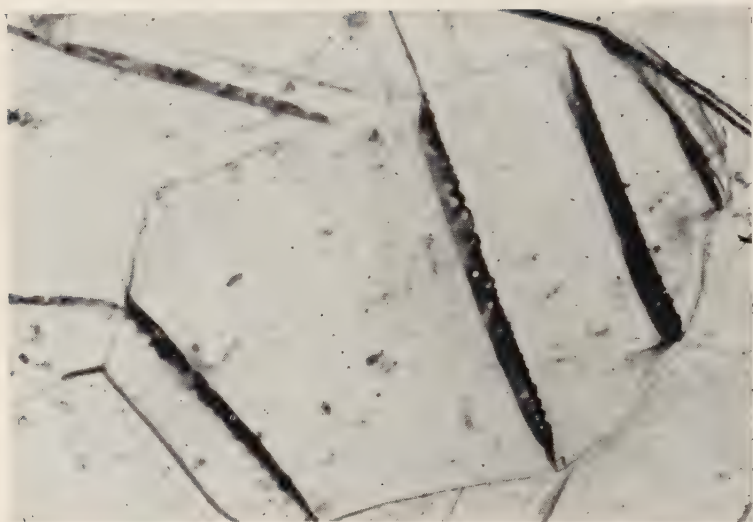


Fig. 23. —  $\times 260$ . Fer électrolytique fondu sous hydrogène.  
Macles obtenues par traction dans l'azote liquide.

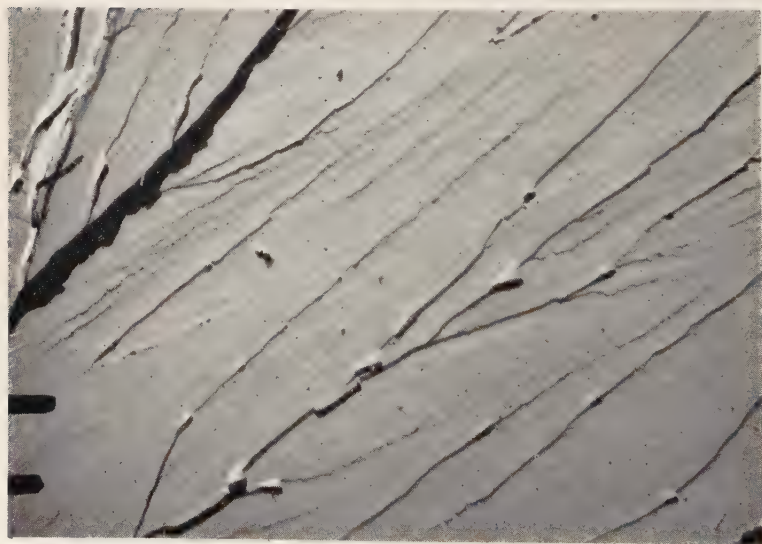


Fig. 24. —  $\times 5\,000$ . Microfractographie électronique de fer de zone fondue  
présentant une rupture fragile. On note la présence de rivières.

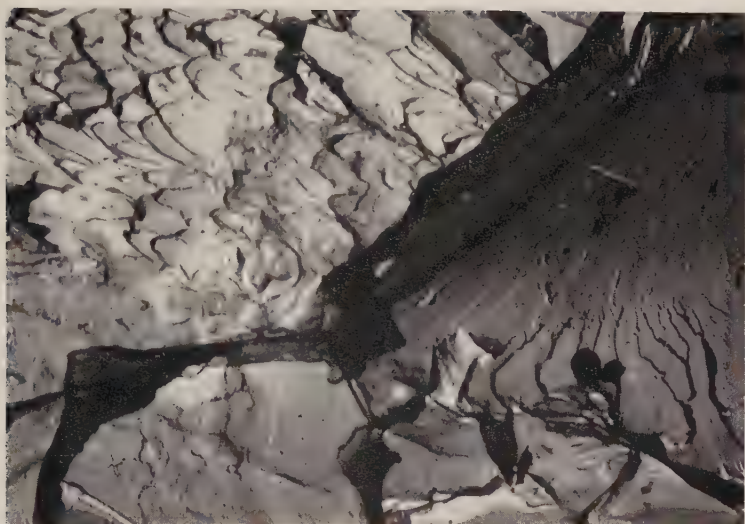


Fig. 25. —  $\times 5\,000$ . Fer de zone fondue recuit à température inférieure à la température critique de recuit. Microfractographie électronique montrant le double aspect de rivières et de cupules.

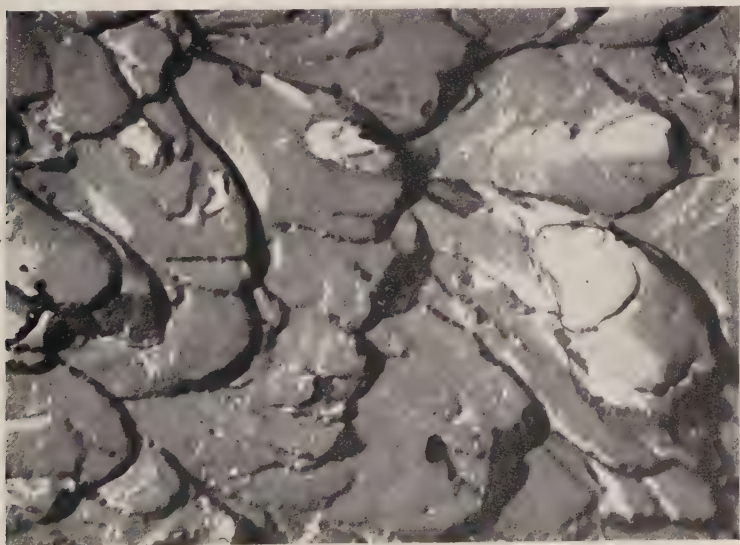


Fig. 26. —  $\times 15\,000$ . Fer de zone fondue recuit à température inférieure à la température critique de recuit. Microfractographie montrant les cupules caractéristiques de la rupture ductile.





# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE L'ÉTHYLÈNE ET DE SES HOMOLOGUES SUPÉRIEURS (\*)

Par HÉLÈNE BERTHOD

## INTRODUCTION

Lorsque nous avons entrepris la préparation de cette thèse, le calcul de la structure électronique des hydrocarbures non saturés était toujours limité à l'approximation dite « des électrons  $\pi$  ». Dans cette approximation, les atomes de carbone étaient supposés *a priori* dans l'état d'hybridation  $sp^2$  donnant lieu à des liaisons simples C-C et C-H coplanaires, les électrons d'insaturation étant localisés dans la direction perpendiculaire à ce plan. Le problème était alors limité à l'étude du comportement de l'ensemble des électrons  $\pi$  (un par carbone) dans le champ du squelette constitué par les noyaux atomiques et les autres électrons supposés localisés. Cette façon de procéder était justifiée par le fait qu'elle avait permis, même dans ses formes les plus simples (méthode de la mésomérie ou des orbitales moléculaires), de rendre compte de l'existence de propriétés particulières des molécules non saturées comme l'énergie de résonance, la susceptibilité diamagnétique, les types spéciaux de transitions électroniques, etc.

Toutefois, certaines quantités, en particulier les potentiels d'ionisation ainsi que les grandeurs et les intensités des transitions spectroscopiques, étaient rétives à une détermination en valeur absolue malgré l'élaboration de nombreux perfectionnements des procédés de calcul tels que l'introduction explicite de l'interaction électronique et

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques.

de l'interaction configurationnelle, et l'on pouvait se demander si le fait de tant particulariser un groupe d'électrons n'était pas — tout au moins en partie — responsable de ces difficultés. Il était également important de confirmer le fait que les moments dipolaires des molécules aromatiques non symétriques étaient essentiellement dus à la répartition de leurs électrons  $\pi$ , ce qui semblait être indiqué par les valeurs satisfaisantes obtenues dans le cas des cycles impairs. Ces multiples questions ne pouvaient être résolues que par l'exécution d'un calcul complet où tous les électrons de tous les atomes seraient traités à la fois dans le champ des noyaux nus. Une tentative de ce genre avait été faite pour la molécule  $\text{CO}_2$ , mais la particularité de cette molécule et en particulier l'introduction d'hétéroatomes ne permettait pas de tirer à coup sûr de son étude des conclusions générales. C'est pourquoi, l'éthylène étant l'hydrocarbure non saturé le plus simple, nous avons décidé d'entreprendre son étude, en tenant compte de tous les électrons qui sont déjà au nombre de 16. Outre le fait que ce nombre relativement limité d'électrons rend le calcul possible bien que très long, le choix de la molécule d'éthylène présentait l'intérêt particulier de permettre la détermination théorique du moment dipolaire de la liaison C-H dont la grandeur et même le sens étaient très discutés. De plus, l'éthylène ayant fait l'objet de calculs nombreux par la plupart des procédés utilisés en Chimie théorique à l'époque, son calcul complet rendait possible une étude des validités comparées des différentes méthodes.

L'exposé de la méthode et des résultats de ce travail sur l'éthylène font l'objet de la première partie de cette thèse.

Au cours de ce travail sur l'éthylène, nous avons constaté que l'introduction de tous les électrons dans un schéma self-consistant était impuissante, comme la plupart des autres méthodes, à rendre compte des transitions électroniques. Un procédé dû à Moffitt semblait, dans le cas de l'éthylène, corriger cet inconvénient. Poursuivant à la fois notre étude de la validité des différentes méthodes et celle de la structure des polyènes conjugués, nous avons appliqué la méthode de Moffitt à la molécule de butadiène. Ce travail, qui nous a permis de confirmer la validité de la méthode pour le calcul des transitions spectrales et d'en préciser quelques inconvénients, fait l'objet de la seconde partie de cette thèse.

En dernier lieu, nous nous sommes tournée vers des molécules à chaîne polyéthylénique d'intérêt biologique : les différents isomères connus du rétinène, aldéhyde de la vitamine A, qui possèdent six doubles liaisons conjuguées, et interviennent dans le problème de la vision scotopique. Le but de notre recherche était le calcul des différences éventuelles de structure existant entre les isomères afin d'aider à l'élucidation des raisons qui font que certains de ces isomères existent dans les pigments visuels en combinaison avec la protéine

caractéristique des bâtonnets rétinienens alors que d'autres paraissent totalement inaptes à cette combinaison. La description de la méthode employée et des résultats obtenus fait l'objet du dernier chapitre de cette thèse.

## CHAPITRE PREMIER

### L'étude de la molécule d'éthylène comme un problème à 16 électrons.

#### La méthode.

La molécule d'éthylène est formée par l'union de deux atomes de carbone et de quatre atomes d'hydrogène. L'ensemble des électrons de la molécule est donc constitué par 16 électrons, six par atome de carbone et un par atome d'hydrogène.

Nous allons considérer l'ensemble de ces 16 électrons dans le champ constitué par les noyaux atomiques, compte tenu de l'interaction électronique. La fonction d'onde  $\Phi$  du système obéit à l'équation de Schrödinger classique :

$$(1) \quad \mathcal{H}\Phi = E\Phi$$

dont la résolution exacte n'est pas possible dans l'état actuel de nos connaissances mathématiques. Aussi fait-on appel à divers procédés d'approximation dont l'un des plus éprouvés et des plus praticables est la méthode du champ moléculaire self-consistant (S. C. F.) <sup>(1)</sup>.

Dans cette méthode, chaque électron  $\nu$  est supposé représentable par une orbitale moléculaire  $\varphi(\nu)$  associée au spin  $\alpha(\nu)$  ou  $\beta(\nu)$  et l'on admet que chaque  $\varphi(\nu)$  est une combinaison linéaire d'orbitales atomiques  $\chi_p(\nu)$  (L. C. A. O.) :

$$(2) \quad \varphi(\nu) = \sum_p c_p \chi_p(\nu).$$

Dans l'état fondamental du système, les orbitales d'énergies les plus basses sont supposées occupées par deux électrons à spins antiparallèles et la fonction d'onde totale du système est un produit antisymétrisé normé des fonctions d'onde monoélectroniques à qui l'on impose

(1) C. C. J. ROOTHAN, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69.

d'être orthonormées. L'hamiltonien du système est exprimé par la formule :

$$(3) \quad \mathcal{H} = \sum_{\nu} H_{\nu} + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} + \sum_{M < N} \frac{Z_M Z_N}{r_{MN}}$$

où  $\mu, \nu$  désignent les électrons du système et  $M, N$  les noyaux.

En adoptant les unités atomiques  $a_0$  = rayon de Bohr,  $m$  et  $e$  = masse et charge de l'électron, on a :

$$H_{\nu} = -\frac{1}{2} \Delta_{\nu} - \sum_N \frac{Z_N}{r_{N\nu}}$$

$\Delta_{\nu}$  représente l'opérateur d'énergie cinétique pour l'électron  $\nu$ ,  $\frac{Z_N}{r_{N\nu}}$ , l'opérateur d'énergie potentielle représentant l'attraction de chaque électron  $\nu$  par chaque noyau  $N$  de charge nucléaire  $Z_N$ ,

$\frac{1}{r_{\mu\nu}}$ , la répulsion coulombienne des électrons  $\mu$  et  $\nu$ .

Le dernier terme, indépendant des coordonnées des électrons, exprime la répulsion des noyaux entre eux. Dans le cas général de l'approximation de Born-Oppenheimer <sup>(2)</sup> où nous nous placerons, les noyaux sont considérés comme fixes et ce dernier terme est alors une constante qui n'intervient que dans le calcul de l'énergie de dissociation.

Avec ces conventions, l'énergie de l'état fondamental du système :

$$(4) \quad E = \int \Phi^* \mathcal{H} \Phi d\tau$$

s'écrit sous la forme <sup>(3)</sup> :

$$(5) \quad E = 2 \sum_i I_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij})$$

(les sommations portant sur toutes les orbitales occupées).

$I_i$  représente l'énergie d'un électron sur l'orbitale  $\varphi_i$  dans le seul champ de l'ensemble des noyaux (« squelette ») :

$$(6) \quad I_i = \int \varphi_i^*(\nu) H_{\nu} \varphi_i(\nu) d\tau_{\nu} = \sum_p \sum_q c_{ip}^* c_{iq} I_{pq}$$

<sup>(2)</sup> M. BORN et R. OPPENHEIMER, *Ann. der Physik*, 1927, **84**, 457.

<sup>(3)</sup> J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 1203.

avec :

$$(7) \quad I_{pq} = \int \chi_p^*(v) H_v \chi_q(v) d\tau_v.$$

$J_{ij}$  et  $K_{ij}$  sont respectivement les intégrales coulombiennes et d'échange qui s'expriment en fonction des  $\chi_p$  par :

$$(8) \quad J_{ij} = \sum_{pqrs} c_{ip}^* c_{iq} c_{jr}^* c_{js} (pq, rs),$$

$$(9) \quad K_{ij} = \sum_{pqrs} c_{ip}^* c_{iq} c_{jr}^* c_{js} (ps, rq),$$

en utilisant la convention :

$$(10) \quad (pq, rs) = \int \chi_p^*(v) \chi_q(v) \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \chi_r^*(\mu) \chi_s(\mu) d\tau_v d\tau_\mu,$$

ce qui permet d'exprimer l'énergie  $E$  en fonction des intégrales  $(pq, rs)$  et des coefficients  $c_{ip}$  :

$$(11) \quad E = 2 \sum_i \sum_{pq} c_{ip}^* c_{iq} I_{pq} + \sum_{ij} \sum_{pqrs} c_{ip}^* c_{iq} c_{jr}^* c_{js} [2(pq, rs) - (ps, rq)].$$

Il s'agit alors de déterminer les coefficients  $c_{ip}$  (c'est-à-dire les orbitales moléculaires monoélectroniques) qui rendront minimum l'énergie du système ainsi exprimé. Ceci conduit à un système d'équations linéaires homogènes :

$$(12) \quad \sum_p c_{ip} (L_{pq} - e_i S_{pq}) = 0$$

qui n'a de solutions non nulles que si :

$$(13) \quad | L_{pq} - e_i S_{pq} | = 0,$$

dans lequel :

$$(14) \quad L_{pq} = I_{pq} + G_{pq}$$

avec :

$$(15) \quad G_{pq} = \sum_j \sum_{rs} c_{jr}^* c_{js} [2(pq, rs) - (ps, rq)]$$

et :

$$(16) \quad S_{pq} \text{ (intégrale de recouvrement) } = \int \chi_p^* \chi_q d\tau.$$

Pour la résolution pratique du problème, on part d'un ensemble de coefficients  $c_{ip}$  arbitraires à partir duquel on calcule les  $L_{pq}$  grâce



à (14), (15) et (7), puis l'on résout l'équation séculaire (13) qui donne les valeurs possibles des  $e_i$  à partir desquelles on calcule un nouvel ensemble de  $c_{ip}$  par le système (12) et l'on recommence. Ainsi par itérations successives on doit aboutir à des coefficients  $c$  qui seront les valeurs convenables quand elles seront identiques aux valeurs des  $c_i$  de l'itération précédente, c'est-à-dire quand il y aura « self-consistance ».

Ainsi donc, la mise en œuvre de cette méthode nécessite la connaissance de la disposition relative des noyaux qui détermine le champ du squelette, le choix du système d'orbitales atomiques de base permettant le calcul des  $(pq, rs)$ , et enfin le choix des  $c_{ip}$  initiaux.

La géométrie du squelette de l'éthylène et le système d'axes choisis sont reproduits sur la figure 1. Nous avons adopté pour les distances les valeurs suivantes :

$$\text{C} - \text{H} = 1,07 \text{ \AA} \text{ (4)} \quad \text{et} \quad \text{C} = \text{C} = 1,35 \text{ \AA} \text{ (5)}$$

et pour les angles de liaison  $120^\circ$ .

Chaque atome d'hydrogène possède une orbitale atomique  $1s$  que nous noterons  $h_i$ . Chaque atome de carbone tétravalent est dans la configuration :

$$(1s)^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$$

que nous noterons :

$$(a)^2 sxyz.$$

Nous avons adopté comme orbitales atomiques  $\chi_\mu$  des orbitales de Slater <sup>(6)</sup>, avec les valeurs des charges effectives :  $Z_{1s}(\text{C}) = 5,70$  et  $Z_{2s}(\text{C}) = Z_{2p}(\text{C}) = 3,25$ .

Toutefois, l'orbitale de Slater  $\chi(2s)$  n'étant pas orthogonale à  $\chi(1s)$  <sup>(7)</sup>, il semble préférable d'adopter pour l'orbitale  $2s$  une fonction modifiée de manière à assurer l'orthogonalité. On a le choix entre plusieurs procédés d'orthogonalisation <sup>(8)</sup> sensiblement équivalents. Kopineck ayant donné des tables d'intégrales utilisables pour nos calculs, nous avons adopté son procédé qui utilise la formule suivante :

$$(17) \quad \chi(2s') = \lambda[\chi(2s) - \beta k]$$

où  $k$  est une orbitale  $1s$  de la forme  $\sqrt{\frac{\delta^3}{\pi}} e^{-\delta r}$  avec  $\delta = \frac{Z}{2}$ , la valeur

(4) B. P. STOICHEFF, *Can. J. Physics*, 1954, **32**, 339.

(5) G. HERZBERG et B. P. STOICHEFF, *Nature*, 1955, **175**, 79.

(6) J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 57.

(7) J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 1932, **42**, 33.

(8) P. MORSE, L. A. YOUNG et E. S. HAURWITZ, *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 948 ; R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE, D. ORLOFF et H. ORLOFF, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1248 ; W. E. DUNCANSON et C. A. COULSON, *Proc. Roy. Soc. Edinb.*, 1944, A. **62**, 37 ; H. J. KOPINECK, *Zeitschrift für Naturforschung*, 1952, **7a**, 785.

de Z étant celle correspondant à l'orbitale  $2s$  considérée ; les constantes  $\lambda$  et  $\beta$  sont déterminées par la condition d'orthonormalité de  $\chi(2s')$  et  $\chi(1s)$  et sont :  $\beta = 0,38424$ ,  $\lambda = 1,44021$ .

Nous noterons  $b_1$  et  $b_2$  les orbitales orthogonalisées.

Cette formule de Kopineck nous a paru aussi valable que les autres. En effet, le calcul de l'énergie d'un atome de carbone isolé, que l'on trouvera à la fin de ce travail, montre que l'une ou l'autre des formules de Mulliken et de Kopineck aboutissent à des différences que l'on peut considérer comme négligeables par rapport à l'énergie totale.

Nous sommes maintenant en mesure de calculer les intégrales ( $pq$ ,  $rs$ ). Signalons que les intégrales données dans toutes les tables existantes comportent des orbitales  $\sigma$  situées le long de l'axe de liaison et des orbitales  $\pi$  dans un plan perpendiculaire à l'axe de liaison. Il sera nécessaire de projeter sur les axes  $C_1Y_1Z_1$  et  $C_2Y_2Z_2$ .

Nous avons adopté la convention utilisée dans la plupart des tables des orbitales  $\sigma$  pointant l'une vers l'autre ; par extension, sur les liaisons CH, nous avons dirigé l'orbitale  $\sigma$  du carbone vers l'atome d'hydrogène.

Les intégrales de recouvrement ont été calculées à l'aide des formules données par Roothaan (<sup>9</sup>). Un certain nombre de valeurs numériques ont été vérifiées par interpolation dans les tables de Kotani (<sup>10</sup>).

Les intégrales de squelette  $I_{pq}$  données par la formule (7) s'expriment en fonction du terme d'énergie cinétique et du terme d'attraction nucléaire qui se décompose lui-même en une somme de 6 intégrales dites de pénétration que l'on doit calculer séparément pour chaque combinaison d'orbitales atomiques  $\chi_p\chi_q$ . Nous avons utilisé les formules de Roothaan (<sup>9</sup>) pour celles de ces intégrales qui sont mono- ou bicentriques, ainsi que pour les intégrales coulombiennes. Nous avons interpolé les intégrales hybrides dans les tables de Kotani (<sup>10</sup>) ou, quand elles comportaient des orbitales  $1s$ , nous les avons calculées à l'aide des formules données par Ruedenberg, Roothaan et Jaunzemis (<sup>11</sup>). Les intégrales d'échange entre les deux carbones ont été interpolées dans les tables de Kotani, mais pour les intégrales d'échange hétéronucléaires, ainsi que pour celles compor-

(<sup>9</sup>) C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1445.

(<sup>10</sup>) M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro et T. Kimura, *Table of Molecular Integrals*, Tokyo, Maruzen Co., 1955.

(<sup>11</sup>) K. Ruedenberg, C. C. J. Roothaan, W. Jaunzemis, Technical Report Lab. of Mol. Structure and Spectra, Depart. of Physics, University of Chicago, 1952-1953, part. 2 ; *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 201.

tant des orbitales  $1s$  des carbones <sup>(12)</sup>, nous avons dû introduire des développements en série de Neumann <sup>(13)</sup> comportant les fonctions de Legendre associées <sup>(14)</sup>.

Les intégrales tri- et quadricentriques ne sont pas calculables exactement. Certains auteurs <sup>(15)</sup> ont donné des procédés pour certains types de ces intégrales, mais ils aboutissent à des séries infinies dont la convergence est très lente, ce qui les rend impraticables sur une grande échelle. Ces intégrales ont parfois été négligées <sup>(16)</sup>, mais il est bien connu que cet abandon peut conduire à des erreurs importantes <sup>(17)</sup> malgré la faible valeur de certaines de ces intégrales. On est donc conduit à introduire ces intégrales en les calculant par des formules approchées <sup>(18)</sup>. La comparaison de ces différents procédés ayant donné des résultats assez voisins <sup>(17)</sup> et le nombre d'intégrales à calculer ici étant de près d'un millier, nous avons choisi la formule la plus praticable qui est celle de Mulliken (dans le cas où celle-ci n'est pas applicable en raison de l'annulation des intégrales de recouvrement, nous avons utilisé la formule de Ruedenberg <sup>(19)</sup>).

Le calcul de l'ensemble de toutes ces intégrales, dont le nombre se chiffre par plusieurs milliers, étant exécuté, on peut écrire l'équation séculaire <sup>(13)</sup> et commencer le processus d'itération après avoir choisi les coefficients de départ. Les 16 électrons se répartissant sur 14 orbitales, ce déterminant est du 14<sup>e</sup> ordre. Toutefois, du fait que le mélange des orbitales  $1s$  avec les orbitales des couches plus externes doit être faible en raison de la grande différence d'énergie entre ces deux types d'orbitales <sup>(20)</sup>, nous avons supposé que les orbitales moléculaires de la couche la plus interne étaient une combinaison linéaire des seules orbitales atomiques  $1s$  des deux carbones, ce qui ne nous a pas empêchée de tenir compte des électrons  $1s$  dans les termes

<sup>(12)</sup> Les détails du calcul des intégrales sont donnés dans H. BERTHOD, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

<sup>(13)</sup> M. KOTANI, A. ANEMIYA et T. SIMOSE, *Tables of Integrals useful for the Calculation of Molecular Energies*, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 1938, 20.

<sup>(14)</sup> L. PAULING et E. B. WILSON Jr., *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1935.

<sup>(15)</sup> A. S. COOLIDGE, *Phys. Rev.*, 1932, 42, 189 ; J. O. HIRSCHFELDER, H. EYRING et N. ROSEN, *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, 121 ; C. A. COULSON, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1937, 33, 104 ; J. O. HIRSCHFELDER et C. N. WEYGANDT, *J. Chem. Phys.*, 1938, 6, 806 ; S. O. LUNDQUIST et P. O. LÖWDIN, *Arkiv f. Fysik*, 1951, 3, 147 ; R. S. BARKER et H. EYRING, *J. Chem. Phys.*, 1953, 21, 912.

<sup>(16)</sup> J. JACOBS, *Proc. Phys. Soc.*, 1949, A 62, 710.

<sup>(17)</sup> A. JULG, *Thèse Paris*, 1955.

<sup>(18)</sup> F. O. ELLISON, *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 2358 ; R. S. MULLIKEN, *J. Chim. Phys.*, 1949, 46, 500, 521 ; A. L. SKLAR, *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 990 ; J. F. MULLIGAN, *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 347 ; F. O. ELLISON et H. SHULL, *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 2358.

<sup>(19)</sup> K. S. RUEDENBERG, *J. Chem. Phys.*, 1951, 19, 1433.

<sup>(20)</sup> C. A. COULSON, *Trans. Far. Soc.*, 1937, 33, 388.

d'interaction électronique  $G_{pq}$ . Mulligan <sup>(21)</sup> a fait la même approximation dans le calcul de  $\text{CO}_2$ . Cette approximation permet de réduire au 12<sup>e</sup> ordre le déterminant séculaire.

D'autre part, la molécule d'éthylène possédant une symétrie élevée, l'application de la théorie des groupes <sup>(22)</sup> permet de remplacer les orbitales atomiques de base par des orbitales de symétrie qui en sont des combinaisons linéaires, ce qui permet de scinder l'équation séculaire en plusieurs équations de degré moindre. Les orbitales de symétrie correspondant aux représentations du groupe  $D_{2h}$  de l'éthylène sont les suivantes :

$$(18) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_{1g} \left\{ \begin{array}{l} a_1 + a_2 \\ h_1 + h_2 + h_3 + h_4 \\ b_1 + b_2 \\ y_1 + y_2 + z_1 + z_2 \end{array} \right. \\ B_{2u} \left\{ \begin{array}{l} h_1 - h_2 + h_3 - h_4 \\ y_1 + y_2 - z_1 - z_2 \end{array} \right. \\ B_{2g} \left\{ \begin{array}{l} x_1 - x_2 \end{array} \right. \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} B_{1u} \left\{ \begin{array}{l} a_1 - a_2 \\ h_1 + h_2 - h_3 - h_4 \\ b_1 - b_2 \\ y_1 - y_2 + z_1 - z_2 \end{array} \right. \\ B_{3g} \left\{ \begin{array}{l} h_1 - h_2 - h_3 + h_4 \\ y_1 - y_2 - z_1 + z_2 \end{array} \right. \\ B_{3u} \left\{ \begin{array}{l} x_1 + x_2 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

L'équation séculaire se scindera donc en deux équations du quatrième degré, deux équations du second degré et deux équations du premier degré. Les deux premières se réduiront au troisième degré, puisque nous avons admis que les orbitales  $a_1 + a_2$  et  $a_1 - a_2$  ne se mélangeaient pas avec les autres orbitales.

Pour le choix des valeurs initiales des coefficients  $c$ , nous avons commencé par considérer qu'il y avait localisation des électrons autour de chaque noyau avec interactions nulles, c'est-à-dire :

$$\sum_j c_{jr} c_{js} = 0 \quad 2 \sum_j c_{jr}^2 = 1.$$

Ces valeurs de départ nous ayant amené à un système tendant à diverger, nous avons repris les calculs en recherchant les valeurs propres de la matrice des  $I_{pq}$  et en prenant les vecteurs propres de cette matrice comme coefficients  $c$  de départ après les avoir normalisés.

Nous avons dû effectuer 10 itérations pour aboutir à la « self-consistance » avec une précision de l'ordre d'une unité sur la 4<sup>e</sup> décimale.

<sup>(21)</sup> J. F. MULLIGAN, *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 347.

<sup>(22)</sup> H. EYRING, J. WALTER et G. E. KIMBALL, *Quantum Chemistry*, Chapman and Hall, London, 1947.

### Résultats.

Les niveaux des énergies que nous avons obtenus sont les suivants :

Symétrie	u. a. = 27,204 eV	eV
$A_{1g} (a_1 + a_2)$	— 11,409	— 310,4
$B_{1u} (a_1 - a_2)$	— 11,403 6	— 310,2
$A_{1g}$	— 0,899 4	— 24,5
$B_{1u}$	— 0,762 2	— 20,7
$B_{2u}$	— 0,755 5	— 20,5
$B_{3g}$	— 0,693 1	— 18,9
$A_{1g}$	— 0,555 0	— 15,1
$B_{3u} (x_1 + x_2)$	— 0,321 4	— 8,74
$B_{2u}$	+ 0,149 4	+ 4,06
$B_{3g}$	+ 0,239 3	+ 6,51
$B_{2g} (x_1 - x_2)$	+ 0,276 7	+ 7,53
$B_{1u}$	+ 0,645 1	+ 17,5
$A_{1g}$	+ 0,933 1	+ 25,4
$B_{1u}$	+ 1,229 0	+ 33,4

orbitales  
occupées  
dans l'état  
fondamental

Les coefficients  $c$  sont reproduits dans le tableau I.

L'ensemble de ces résultats permet de calculer le premier potentiel d'ionisation, les énergies de transition spectroscopique et l'énergie de dissociation de la molécule. Ils permettent, de plus, d'étudier par une analyse de population la répartition des électrons, de calculer le moment dipolaire de la liaison CH et d'évaluer la grandeur de l'interaction  $\sigma - \pi$ . Nous allons énumérer ces résultats dans l'ordre indiqué, en réservant leur discussion à un paragraphe ultérieur.

**1<sup>o</sup> Potentiel d'ionisation.** — La grandeur du premier potentiel d'ionisation est donnée par l'énergie changée de signe de la plus haute orbitale occupée. On trouve donc :

$$I = 8,74 \text{ eV.}$$

**2<sup>o</sup> Énergie de transition.** — L'énergie correspondant à l'excitation d'un électron  $\pi$  correspond au passage d'un électron de l'orbitale  $\varphi_i = x_1 + x_2$  à l'orbitale  $\varphi_a = x_1 - x_2$ , ce qui fait passer de la configuration fondamentale de symétrie  $A_{1g}$  à une configuration excitée  $B_{1u}$ .



TABLEAU I

Coefficients  $c_r$  sur les différentes orbitales moléculaires i.

$c$ Orbi- tales occu- pées	$c_{h_1}$	$c_{h_2}$	$c_{h_3}$	$c_{h_4}$	$c_{a_1}$	$c_{b_1}$	$c_{x_1}$	$c_{y_1}$	$c_{z_1}$	$c_{a_2}$	$c_{b_2}$	$c_{x_2}$	$c_{y_2}$	$c_{z_2}$
$a_1 + a_2$					0,70709					0,70709				
$a_1 - a_2$					0,70712					-0,70712				
$A_{1g}$	0,0515	0,0515	0,0515	0,0515		0,4938		0,0624	0,0624		0,4938		0,0624	0,0624
$B_{1u}$	0,2228	0,2228	-0,2228	-0,2228		0,5466		-0,0332	-0,0332		-0,5466		0,0332	0,0332
$B_{2u}$	0,1888	-0,1888	0,1888	-0,1888				-0,3275	+0,3275				-0,3275	+0,3275
$B_{3g}$	0,2188	-0,2188	-0,2188	0,2188				-0,4242	+0,4242				+0,4242	-0,4242
$A_{1g}$	0,3329	0,3329	0,3329	0,3329		-0,2083		0,2919	-0,2919		-0,2083		-0,2919	-0,2919
$B_{3u}$							0,62853					0,62853		

Cette énergie est donnée par l'expression <sup>(23)</sup> :

$$(19) \quad E(1,3\Phi_{ia}) - E(1\Phi_0) = e_a - e_i - (J_{ia} - K_{ia}) \pm K_{ia},$$

le signe + correspondant au singulet,  
le signe — au triplet.

Nous avons :

$$\begin{array}{ll} e_a = -0,3214 & \text{et} \quad J_{ia} = 0,48666 \\ e_i = +0,2767 & K_{ia} = 0,15836. \end{array}$$

Les résultats sont :

$$\begin{array}{l} E(1\Phi_{ia}) - E(1\Phi_0) = 0,42816 \text{ u. a.} = 11,65 \text{ eV} \\ E(3\Phi_{ia}) - E(1\Phi_0) = 0,11144 \text{ u. a.} = 3,03 \text{ eV} \end{array}$$

d'où une différence singulet-triplet  $V - T = 8,62 \text{ eV}$ .

Afin de nous rendre compte des modifications dues à l'introduction de tous les électrons dans le calcul, nous avons calculé les énergies que l'on obtiendrait en ne considérant que les électrons  $\pi$  avec nos intégrales. Dans cette approximation, les énergies des orbitales seraient :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } x_1 + x_2 & e = -12,63 \text{ eV} \\ \text{pour } x_1 - x_2 & e = +4,37 \text{ eV.} \end{array}$$

On voit que le potentiel d'ionisation est très différent de ce que nous avons obtenu avec tous les électrons (12,63 eV au lieu de 8,74). Dans le calcul des énergies d'excitation, les  $J_{ia}$  et  $K_{ia}$  ne sont pas modifiés et nous avons obtenu :

$$\begin{array}{ll} E(1\Phi_{ia}) - E(1\Phi_0) = 12,4 \text{ eV} & \text{pour le singulet} \\ E(3\Phi_{ia}) - E(1\Phi_0) = 3,75 \text{ eV} & \text{pour le triplet.} \end{array}$$

L'introduction de tous les électrons introduit donc une légère mais faible amélioration dans l'énergie du premier singulet excité.

**3° Énergie de dissociation.** — L'énergie de dissociation théorique peut être calculée comme étant égale à la différence entre la somme des énergies atomiques théoriques, c'est-à-dire des énergies calculées pour les atomes séparés avec les mêmes intégrales, et l'énergie moléculaire totale théorique.

L'énergie moléculaire théorique sera composée de deux termes, l'énergie électronique totale dans l'état fondamental :

$$(20) \quad E_n = 2 \sum_i I_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_i (I_i + e_i) \quad (24)$$

<sup>(23)</sup> C. C. J. ROOTHAAN, *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69.

<sup>(24)</sup> G. BERTHIER, *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 344.

augmentée du terme de répulsion nucléaire :

$$\sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}}.$$

On trouve pour l'énergie électronique totale :

$$E_n = -112,348 \text{ u. a.}$$

La répulsion nucléaire est égale à la somme suivante :

$$(21) \quad 2 \frac{1}{r_{h_1 h_2}} + 2 \frac{1}{r_{h_1 h_3}} + 2 \frac{1}{r_{h_1 h_4}} + 4 \frac{6}{r_{h_1 c_1}} + 4 \frac{6}{r_{h_1 c_2}} + \frac{36}{r_{c_1 c_2}}$$

qui est égale numériquement à 33,391 u. a. L'énergie moléculaire totale vaut donc  $-78,957$  u. a.

L'énergie atomique théorique calculée pour les atomes séparés sera, pour chaque hydrogène,  $-0,5$  u. a. Pour chaque carbone, cette énergie, calculée en sommant toutes les intégrales, est égale à  $-37,466$  u. a., ce qui donne, pour l'énergie atomique théorique, la valeur  $-76,932$  u. a. L'énergie moléculaire totale étant retranchée de cette dernière, on obtient l'énergie de dissociation théorique :

$$-76,932 + 78,957 = 2,02 \text{ u. a.} = 55 \text{ eV.}$$

La valeur expérimentale correspondante peut être calculée de deux façons :

1) Soit en sommant les énergies de liaison dont les valeurs sont données par Pauling <sup>(25)</sup> :

$$\begin{array}{ll} \text{C}=\text{C} : 147 & \text{kcal/mol} \\ \text{C}-\text{H} : 98,8 & \text{»} \end{array}$$

On trouve ainsi pour l'énergie de dissociation :

$$542,2 \text{ kcal/mol} = 23,5 \text{ eV.}$$

2) Soit à partir de la chaleur de formation des éléments <sup>(25)</sup> :

$$\begin{array}{ll} \text{C} : 171,70 & \text{kcal/mol} \\ \text{H} : 52,09 & \text{»} \end{array}$$

d'où la valeur de l'énergie de dissociation :

$$551,76 \text{ kcal/mol} = 23,9 \text{ eV.}$$

Nous verrons dans la discussion des résultats les raisons de la grande différence entre les valeurs calculées et expérimentales de l'énergie de dissociation.

<sup>(25)</sup> L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, 3th ed., Cornell Univ. Press, 1960.

Signalons au passage que le calcul de l'énergie de l'atome de carbone isolé nous a permis de juger de la validité de la formule d'orthogonalisation de Kopineck. Nous avons en effet calculé également cette énergie à l'aide des intégrales calculées par Mulligan sur la molécule de  $\text{CO}_2$ , calcul pour lequel il a utilisé la formule d'orthogonalisation de Mulliken. Nous trouvons pour cette énergie  $-37,619$  u. a., ce qui fait une différence de  $0,153$  u. a., cette différence provenant uniquement des intégrales comportant des orbitales  $2s$  ; sur l'énergie totale, la différence relative est de l'ordre de  $0,4$  p. 100. Krauss et Wehner <sup>(26)</sup> donnent une valeur expérimentale de l'énergie atomique du carbone égale à  $-37,701$  u. a. et la valeur théorique, obtenue en partant d'orbitales de Slater après interaction de configuration, égale à  $-37,522$  ; l'erreur relative par rapport à la valeur expérimentale est de  $0,5$  p. 100 ; sur la valeur que nous avons obtenue l'erreur relative est de  $0,6$  p. 100, sensiblement du même ordre de grandeur.

**4° Analyse de population.** — L'analyse de population <sup>(27)</sup> peut apporter des éléments intéressants dans l'étude de la répartition électronique dans une molécule ; l'intérêt de faire cette analyse est, dans le cas de notre travail sur l'éthylène, d'autant plus grand que celui-ci tient compte de tous les électrons.

Les populations atomiques pures sur chaque orbitale occupée de l'éthylène sont rassemblées dans le tableau II. On en tire les populations atomiques pures :

$$n_h = 0,493 \quad n_c = 5,472.$$

TABLEAU II  
*Populations atomiques pures.*

Orbitales occupées dans l'état fondamental	$n(i, h)$ sur chaque atome d'H	$n(i, c)$ sur chaque atome de C
$a_1 + a_2$		0,999 96
$a_1 - a_2$		1,000 04
A <sub>1g</sub>	0,005 4	0,503 2
B <sub>1u</sub>	0,099 2	0,602 0
B <sub>2u</sub>	0,071 2	0,429 2
B <sub>3g</sub>	0,095 8	0,720 0
A <sub>1g</sub>	0,221 6	0,427 6
B <sub>3u</sub>		0,790 1

<sup>(26)</sup> M. KRAUSS et J. F. WEHNER, *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 1287.

<sup>(27)</sup> R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1833.

Les populations de recouvrement partielles et sous-totales entre les atomes d'hydrogène, puis entre les atomes d'hydrogène et de carbone, enfin entre les deux atomes de carbone sont données dans le tableau III. On constate que, sur l'ensemble des orbitales, la liaison la plus forte est  $c_1c_2 : n(c_1c_2) = 0,994\ 9$ , puis  $h_1c_1 : n(h_1c_1) = 0,681\ 5$ . Les liaisons entre les  $h$  sont faibles (maximum de 0,08 pour  $h_1h_2$ ). La valeur négative de la liaison  $h_1c_2 : n(h_1c_2) = -0,222\ 7$  signifie que cette liaison est antiliante.

Parmi toutes les orbitales, c'est l'orbitale  $A_{1g}$  la plus profonde, qui a pour  $n(i)$  la valeur la plus grande (0,972), donc qui présente la plus grande contribution aux forces de liaison des électrons. Le  $n$  total obtenu en sommant sur tous les atomes et sur toutes les orbitales occupées, égal à 3,08 (sur un ensemble de 16 électrons), donne une mesure de la force totale de covalence.

Si on somme les populations de recouvrement entre les deux carbones,  $n(i; c_1c_2)$ , sur les orbitales ne comprenant que des liaisons du type  $\sigma$ , on obtient  $n_\sigma(c_1c_2) = 0,575$ ; pour les orbitales ne comprenant que des liaisons  $\pi$ , on a  $n_\pi(c_1c_2) = 0,420$ .

Ces valeurs de  $n$  sont assez voisines, ce qui correspond bien au fait que l'on a une liaison double et, dans ce cas, la liaison  $\pi$  est un peu plus faible que la liaison  $\sigma$ , ce qui est satisfaisant <sup>(28)</sup>.

Les populations atomiques complètes sont données dans le tableau IV. On voit sur ce tableau que l'on a un transfert de charge des hydrogènes sur les carbones égal à 0,856e donc de 0,428e sur chaque carbone, d'où une forte polarité  $C-H^+$ .

Ce calcul des populations atomiques complètes peut rendre compte du schéma de la configuration électronique effective dans l'état fondamental; pour les atomes séparés, on avait la configuration électronique suivante :

$$(h_1)^1(h_2)^1(h_3)^1(h_4)^1(a_1)^2(b_1)^2(2p_1)^2(a_2)^2(b_2)^2(2p_2)^2,$$

la configuration effective est :

$$(h_1)^{0,79}(h_2)^{0,79}(h_3)^{0,79}(h_4)^{0,79}(a_1)^2(b_1)^{1,35}(2p_1)^{3,075}(a_2)^2(b_2)^{1,35}(2p_2)^{3,075}.$$

Ceci permet de voir que, malgré un transfert de charge de 0,428e sur chaque carbone, on a une perte de charge sur l'orbitale  $b_1$  de 0,65e au minimum, c'est ce que Mulliken appelle une valeur de promotion  $2s \rightarrow 2p$ . Cette valeur correspond à une forte hybridation de l'ordre de 33 p. 100 de l'orbitale  $2s$ ; on voit que l'on retrouve par le calcul S. C. F. une hybridation  $sp^2$  pratiquement pure pour l'éthylène.

En dernier lieu, l'on remarque que l'on obtient une valeur de

<sup>(28)</sup> B. et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, éd., Paris, 1952, p. 84.



TABLEAU III

*Populations de recouvrement.*

Oorbitales occupées	$n(i, h_1 h_2)$	$n(i, h_1 h_3)$	$n(i, h_2 h_4)$	$n(i, h_1 h_4)$	$n(i, h_1 h_2)$	$n(i, h_1)$	$n(i, e_{12})$	$n(i)$
$a_1 + a_2$							0,000 1	0,000 1
$a_1 - a_2$							— 0,000 1	— 0,000 1
$A_{1g}$	0,002 8	0,001 4	0,000 6	0,057 9	0,022 6	0,085 3	0,640 6	0,972 2
$B_{1u}$	0,051 4	— 0,025 7	— 0,011 2	0,307 4	— 0,087 8	0,234 1	— 0,509 0	0,398 4
$B_{2u}$	— 0,036 9	0,018 5	— 0,008 0	0,142 4	0,028 0	0,144 0	0,228 0	0,856 8
$B_{3g}$	— 0,049 6	— 0,024 8	0,010 8	0,213 8	— 0,042 1	0,108 1	— 0,382 6	0,177 0
$A_{1g}$	0,114 8	0,057 5	0,024 4	— 0,040 0	— 0,143 4	0,013 8	0,598 1	0,258 9
$B_{3u}$							0,419 8	0,419 8
$n(k, l)$	0,082 5	0,026 9	0,017 1	0,681 5	— 0,222 7	0,585 3 = $n(h_1)$	0,994 9	3,083 1 = $n$

TABLEAU IV

Populations atomiques complètes.

Orbitales	$N(i, h_1)$	$N(i, a_1)$	$N(i, b_1)$	$N(i, x_1)$	$N(i, y_1)$	$N(i, z_1)$	$N(i, c_1)$	$N(i)$
$a_1 + a_2$		1,000 00					1	2,000 0
$a_1 - a_2$		1,000 00					1	2,000 0
$A_{1g}$	0,048 05		0,847 86		0,028 03	0,028 03	0,903 92	2,000 0
$B_{1u}$	0,216 28		0,525 83		0,020 59	0,020 59	0,567 01	1,999 1
$B_{2u}$	0,143 26				0,356 72	0,356 72	0,713 44	1,999 9
$B_{3g}$	0,149 78				0,350 24	0,350 24	0,700 48	2,000 1
$A_{1g}$	0,228 43		— 0,020 93		0,282 06	0,282 06	0,543 19	2,000 1
$B_{3u}$				1,000 00			1	2,000 0
	$N(h) = 0,786$	$N(a_1) = 2$	$N(b_1) = 1,353$	$N(x_1) = 1$	$N(y_1) = 1,038$	$N(z_1) = 1,038$	$N(c_1) = 6,428$	$N = 15,999^2$
	$Q(h) = 0,214$	$Q(a_1) = 0$	$Q(b_1) = 0,647$	$Q(x_1) = 9$	$Q(y_1, z_1) = -1,075$		$Q(c) = -0,428$	

$N(i, b_1)$  faible mais négative dans le cas de la 2<sup>e</sup> orbitale  $A_{1g}$ , ce qui en principe ne devrait pas se produire. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par Mulliken <sup>(27)</sup> dans l'analyse de population de  $H_2O$ .

Dans le cas de l'éthylène, ce terme négatif s'explique par le fait que, pour cette orbitale moléculaire, la population atomique pure est assez faible sur l'orbitale atomique  $b_1$ ,  $n(i; b_1) = 0,0868$ , et qu'à ce terme on ajoute une population de recouvrement dont un des termes est négatif et assez grand,  $n(i; h_1 b_1) = -0,1693$ , qui signifie que la liaison  $h_1 b_1$  sur l'orbitale  $A_{1g}$  est antiliante.

Il est probable que cette anomalie est due à la mauvaise répartition des populations de recouvrement <sup>(29)</sup> donnée par la formule de Mulliken. Il ne paraît pas, en effet, évident que cette population soit égale sur les deux centres. En effet, d'après Mulliken, pour deux atomes en présence, on a :

$$(22) \quad \begin{cases} N(k) = N(c_r^2 + c_r c_s S_{rs}) \\ N(l) = N(c_r c_s S_{rs} + c_s^2) \end{cases}$$

ce qui revient à écrire :

$$(23) \quad N(k) + N(l) = N(c_r^2 + c_s^2 + 2c_r c_s S_{rs}),$$

ce qui est exact, mais aussi :

$$(24) \quad N(k) - N(l) = N(c_r^2 - c_s^2),$$

ce qui ne l'est pas forcément.

On peut adopter d'autres répartitions de charge <sup>(30)</sup> <sup>(31)</sup>. Nous en verrons un exemple dans le paragraphe suivant.

**5<sup>o</sup> Moment dipolaire de la liaison C-H.** — Pour ce calcul, sur une liaison entre deux atomes, on remplace la distribution de densité due à un électron par deux charges ponctuelles qui, placées aux noyaux des atomes, présentent même moment polaire que l'électron <sup>(31)</sup>. Au lieu d'utiliser la répartition des charges de Mulliken, nous avons adopté le partage suivant <sup>(31)</sup> :

$$(25) \quad \begin{cases} q_1 = (c_1^2 + 2\omega_1 c_1 c_2 S_{12})e \\ q_2 = (c_2^2 + 2\omega_2 c_1 c_2 S_{12})e \end{cases}$$

<sup>(29)</sup> L. PAOLONI, *J. Chem. Phys.*, 1959, **30**, 1045.

<sup>(30)</sup> P. O. LÖWDIN, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 365.

<sup>(31)</sup> R. DAUDEL, A. LAFORGUE et C. VROELANT, *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 545.

afin de se ramener à la définition du moment dipolaire :

$$(26) \quad \mu = \int \varphi^* e \vec{r} \varphi d\tau = e \left[ c_1^2 \int \chi_1 \vec{r} \chi_1 d\tau + c_2^2 \int \chi_2 \vec{r} \chi_2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \chi_1 \vec{r} \chi_2 d\tau \right]$$

ou :

$$(27) \quad \mu = q_1 \vec{r}_{11} + q_2 \vec{r}_{22}$$

en posant :

$$(28) \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{r}_{11} = \int \chi_1 \vec{r} \chi_1 d\tau \\ \vec{r}_{22} = \int \chi_2 \vec{r} \chi_2 d\tau \\ \vec{r}_{12} S_{12} = \int \chi_1 \vec{r} \chi_2 d\tau \\ \vec{r}_{12} = \omega_1 \vec{r}_{11} + \omega_2 \vec{r}_{22} \end{array} \right.$$

et :  $\omega_1 + \omega_2 = 1.$

L'intégrale de moment étant définie par :

$$(29) \quad \mathcal{M}_{12} = \int \chi_1 \vec{r} \chi_2 d\tau$$

les coefficients  $\omega_1$  et  $\omega_2$  sont donnés par <sup>(32)</sup> :

$$(30) \quad \left\{ \begin{array}{l} \omega_1 = \frac{1}{\rho} \frac{\mathcal{M}_{12}}{S_{12}} \\ \omega_2 = 1 - \omega_1 \end{array} \right.$$

$\rho$  étant la distance des deux noyaux.

Dans le cas d'une molécule polyatomique, le moment dipolaire d'une liaison s'écrit alors :

$$(31) \quad \mu = \sum_k q_k \vec{r}_{kk}$$

avec :

$$(32) \quad q_k = (c_k^2 + 2 \sum_l c_k c_l \omega_k S_{kl}) e$$

où :

$$(33) \quad \omega_k = \frac{1}{\rho} \frac{\mathcal{M}_{kl}}{S_{kl}}.$$

Dans le cas de la liaison C-H de l'éthylène, il s'agit de calculer les charges théoriques ponctuelles telles qu'on retrouve le moment dipolaire de la liaison.

<sup>(32)</sup> R. DAUDEL et A. LAFORGUE, *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **233**, 1608.

Le moment dipolaire total de la molécule doit être nul ; on doit donc avoir :

$$(34) \quad \mu = \sum_{n=1}^4 q_{h_n} \vec{r}_{h_n h_n} + q_{c_1} \vec{r}_{c_1 c_1} + q_{c_2} \vec{r}_{c_2 c_2} = 0.$$

Ce moment dipolaire peut se décomposer en plusieurs moments dipolaires de liaison C-H, puisque  $\mu_{c_1 c_2} = 0$  :

$$(35) \quad \mu = \mu_{c_1 H_1} + \mu_{c_1 H_2} + \mu_{c_2 H_3} + \mu_{c_2 H_4} = 0.$$

Ces diverses composantes étant égales, on peut donc écrire :

$$(36) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mu_{c_1 H_1} = q_{h_1} \vec{r}_{h_1 h_1} + \frac{1}{2} q_{c_1} \vec{r}_{c_1 c_1} \\ \mu_{c_1 H_2} = q_{h_2} \vec{r}_{h_2 h_2} + \frac{1}{2} q_{c_1} \vec{r}_{c_1 c_1} \\ \dots \text{ etc.} \end{array} \right.$$

Le moment de la liaison CH sera donné par :

$$(37) \quad \mu_{CH} = q_{h_1} \vec{r}_{h_1 h_1} + \frac{1}{2} q_{c_1} \vec{r}_{c_1 c_1}.$$

Nous avons calculé les intégrales de moment  $\mathcal{M}_{kl}$  en fonction des intégrales eulériennes  $A_n$  et  $B_n$  <sup>(33)</sup> que nous avons obtenues par interpolation dans les tables de Kotani <sup>(10)</sup>.

Le calcul de la charge en  $C_1$  comprenant 28 termes, eux-mêmes sommés sur toutes les orbitales occupées dans l'état fondamental, nous a conduit à la valeur numérique :

$$q_{C_1} = 6,410e$$

d'où un excès de charge de 0,205e.

Pour la charge en H, on trouve de même :

$$q_H = 0,795e$$

d'où une perte de charge de 0,205e qui correspond à l'excès de charge sur  $C_1$ .

Ce résultat est très voisin de celui que nous avait donné l'analyse de population où le transfert de charge d'un hydrogène sur un carbone était de 0,214e. On a donc une polarité C-H<sup>+</sup> et un moment dipolaire :

$$\mu = 0,414 \text{ u. a.} = 1,05 \text{ D.}$$

Cette valeur paraît un peu élevée, mais nous verrons toutefois dans la discussion que la valeur de ce moment dipolaire est très

<sup>(33)</sup> W. C. HAMILTON, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1018.



controversée et que de nombreux auteurs aboutissent à des résultats fort différents.

**6° Interaction  $\sigma - \pi$ .** — Le principe de la méthode S. C. F. ne permet pas d'évaluer cette interaction  $\sigma - \pi$ , car nous n'obtenons par d'orbitales  $\sigma$  pures. Toutefois, comme nous disposons de toutes les intégrales concernant le problème complet de l'éthylène, il nous a paru intéressant de profiter de cette circonstance pour évaluer cette interaction en calculant les énergies de transition dans le cas où l'on considère seulement les 4 électrons  $\sigma$  et  $\pi$  de la liaison C-C, et de voir comment elles sont modifiées quand on traite le problème avec seulement les 2 électrons  $\pi$ .

Nous avons donc considéré comme faisant partie du squelette les électrons 1s des hydrogènes, les électrons 1s des carbones et les orbitales hybrides sur les liaisons CH. Soient  $e_i$  et  $e_a$  les énergies d'orbitales correspondant respectivement aux orbitales moléculaires  $\pi_1 + \pi_2$  et  $\pi_1 - \pi_2$ ; elles sont données par les formules :

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} e_i &= \sum_{pq=1}^{2N} c_{ip} c_{iq} I_{pq} = c_{i1} c_{i1} I'_{x_1 x_1} + 2c_{i1} c_{i2} I'_{x_1 x_2} + c_{i2} c_{i2} I'_{x_2 x_2} \\ e_a &= \sum_{pq=1}^{2N} c_{ap} c_{aq} I_{pq} = c_{a1} c_{a1} I'_{x_1 x_1} + 2c_{a1} c_{a2} I'_{x_1 x_2} + c_{a2} c_{a2} I'_{x_2 x_2} \end{aligned} \right.$$

avec :

$$(39) \quad \left\{ \begin{aligned} c_{i1} = c_{i2} &= \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{x_1 x_2})}} = 0,628\ 53 \\ c_{a1} = -c_{a2} &= \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{x_1 x_2})}} = 0,825\ 17. \end{aligned} \right.$$

Les termes  $I'_{pq}$  comprennent les termes nucléaires purs et les termes d'attraction dus aux électrons laissés dans le noyau. Il faudra donc considérer les orbitales hybrides sur chaque carbone que nous noterons  $t, t', t''$ , les orbitales  $t_1$  et  $t_2$  étant portées par l'axe  $C_1 C_2$  et introduites dans le problème à 4 électrons, les orbitales  $t'_1, t'_2, t''_1, t''_2$  étant portées par les liaisons CH et laissées dans le noyau. Dans le cas de l'hybridation trigonale, on a les relations :

$$(40) \quad \left\{ \begin{array}{l} t_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(b_1 + y_1 + z_1) \\ t'_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}b_1 - \frac{1}{2}y_1\left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) + \frac{1}{2}z_1\left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \\ t''_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}b_1 + \frac{1}{2}y_1\left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}}\right) - \frac{1}{2}z_1\left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \end{array} \right.$$

et analogues pour  $t_2, t'_2, t''_2$ .

Pour calculer les termes d'attraction dus aux électrons laissés dans le noyau, il est donc nécessaire de calculer les intégrales de la forme  $(x_1x_1, t't')$ ,  $(x_1t', x_1t')$ , etc., qui s'obtiennent en remplaçant les orbitales hybrides  $t', t''$  par leurs expressions (40). Nous avons obtenu :

$$e_a - e_i = 7,98 \text{ eV.}$$

L'énergie d'excitation sera donnée, dans le cas où l'on passe de l'état fondamental  $k^2i^2$  à l'état excité  $k^2ia$ , par :

$$(41) \quad E_a - E_i = e_a - e_i - J_{ii} - 2J_{ki} + K_{ki} + 2J_{ka} - K_{ka} + J_{ia} + K_{ia}.$$

C. M. Moser <sup>(34)</sup> a calculé cette interaction  $\sigma - \pi$  sur l'éthylène, mais n'ayant pas les valeurs des intégrales, il a évalué par approximation les énergies d'orbitales, à partir de la différence  $W_{2p} - W_{2s}$  entre les valeurs calculées des potentiels d'ionisation des électrons  $2s$  et  $2p$  dans l'état de valence correspondant à l'hybridation trigonale. En considérant que :

$$W_{2p} - W_{2s} = 3,43 \text{ eV}$$

il trouve :

$$e_a - e_i = 5,83 \text{ eV.}$$

Nous avons utilisé les intégrales  $J$  et  $K$  données par Moser et avons obtenu pour l'énergie d'excitation :

$$E_a - E_i = 12,1 \text{ eV.}$$

Moser obtient la valeur 10,06 eV.

Nous avons effectué des calculs identiques dans le cas des électrons  $\pi$  seulement, en introduisant donc dans le squelette les orbitales  $t_1$  et  $t_2$ . Dans ce cas, nous avons trouvé :

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} e_a - e_i = 8,08 \text{ eV} \\ E_a - E_i = e_a - e_i - J_{ii} + J_{ia} + K_{ia} \\ E_a - E_i = 12,3 \text{ eV.} \end{array} \right.$$

Moser obtient la valeur 10,04 eV.

On trouvera dans le tableau V l'ensemble de ces résultats ainsi que

<sup>(34)</sup> C. M. MOSER, *Trans. Far. Soc.*, 1953, 49, 1239.

ceux de K. Niira et E. Aihara <sup>(35)</sup> qui ont fait un calcul analogue, mais en évaluant  $W_{2p} - W_{2s}$  comme la différence d'énergie entre les fonctions de Hartree  $2p$  et  $2s$  :

$$W_{2p} - W_{2s} = 8,187 \text{ eV.}$$

On constate sur la dernière colonne de ce tableau que l'interaction  $\sigma - \pi$  est assez faible, mais toutefois plus importante que Moser ne l'avait trouvée. L'introduction de tous les électrons permet un abaissement plus sensible de l'énergie de transition.

TABLEAU V

Energies de transition  $N \rightarrow V$ .

	Niira et Aihara ( $W_{2p} - W_{2s} = 8,187 \text{ eV}$ )	Moser ( $W_{2p} - W_{2s} = 3,43 \text{ eV}$ )	$E_a - E_i$ calculée sans approximation
2 électrons $\pi$	12,13	10,036	12,29
4 électrons $\sigma, \pi$	11,48	10,055	12,14

### Discussion des résultats.

La molécule d'éthylène étant bien connue expérimentalement et sa structure électronique ayant fait l'objet de plusieurs calculs approximatifs avant celui-ci, l'intérêt de nos résultats est de permettre une étude critique de la méthode utilisée en la comparant à d'autres approximations. De plus, au cours de ce travail, et étant donné sa longueur, d'autres calculs S. C. F. sont parus dans la littérature sur d'autres molécules simples, ce qui permet, comme nous allons le voir, un parallèle parfois intéressant avec notre propre calcul.

**1° Niveaux énergétiques et potentiels d'ionisation.** — Le calcul S. C. F. confirme dans l'ensemble l'ordre prévu par Mulliken pour les orbitales moléculaires de l'éthylène <sup>(37)</sup> d'après un calcul L. C. A. O. semi-empirique <sup>(36)</sup>, excepté pour la 2<sup>e</sup> orbitale de symétrie  $A_{1g}$  qui se trouve à un niveau plus élevé ; ce résultat est à rapprocher de celui obtenu pour  $\text{CO}_2$  <sup>(21)</sup> où le 2<sup>e</sup> et le 3<sup>e</sup> niveaux sont inter-

<sup>(35)</sup> K. NIIRA et E. AIHARA, *Progress Rep. of Japan*, 1954, **3**, 6.

<sup>(36)</sup> R. S. MULLIKEN et C. C. J. ROOTHAAN, *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 219.

<sup>(37)</sup> R. S. MULLIKEN, *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 207.

vertis par rapport à l'ordre prévu par Mulliken. Le premier potentiel d'ionisation que nous avons obtenu est bien celui d'un électron  $\pi$ , mais sa valeur est 8,74 eV, alors que la valeur expérimentale est 10,45 eV (valeur obtenue à partir de l'étude du spectre d'absorption avec une erreur dans l'extrapolation inférieure à 3 ou 4/100 d'eV <sup>(38)</sup>). Cette différence peut également se rapprocher de celle obtenue pour CO<sub>2</sub> pour lequel le potentiel d'ionisation calculé est 11,5 eV et la valeur expérimentale 13,75 eV. Il semble que cette différence entre les premiers potentiels d'ionisation calculés et expérimentaux soit une caractéristique assez générale de la méthode (Pour la molécule de HF <sup>(39)</sup>, on a trouvé 12,8 eV pour une valeur expérimentale de 15,8 eV).

Cette différence est probablement à rapprocher des différences que l'on observe également entre les valeurs expérimentales et calculées des potentiels d'ionisation des électrons plus internes. En effet, les niveaux d'énergie des orbitales de la couche K se trouvent au voisinage de 310 eV, valeur très voisine de celle trouvée dans le cas de CO<sub>2</sub> <sup>(21)</sup>, alors qu'on pourrait penser qu'elle serait proche de la valeur de l'énergie correspondante pour les atomes isolés qui est expérimentalement 284 eV (valeur donnée par les limites d'absorption observées de rayons X pour la couche K <sup>(40)</sup>). Il est peu probable que ceci provienne du fait de ne pas mélanger les orbitales 1s aux autres orbitales, comme l'ont montré Ellison et Shull <sup>(18)</sup>, mais il est possible que cela provienne plutôt du choix des orbitales atomiques de base. En effet, le choix des orbitales atomiques de Slater peut être une source d'erreur, car leur utilisation réduit l'interaction électronique entre éléments non voisins, les fonctions de Slater s'annulant à grande distance plus rapidement que les orbitales S. C. F. de Hartree-Fock. Or, si on veut établir une théorie L. C. A. O. systématique applicable aux différents états d'une molécule <sup>(41)</sup>, il est nécessaire d'employer le même ensemble d'orbitales atomiques pour construire toutes les orbitales moléculaires d'une famille L. C. A. O. quelconque ; les meilleures orbitales atomiques pour ce compromis sont probablement voisines de celles de l'atome libre et les meilleures orbitales atomiques de l'atome libre sont des orbitales atomiques S. C. F. Malheureusement, ces dernières ne peuvent être obtenues facilement sous une forme analytique, ou si on les connaît elles sont très compliquées, aussi est-on obligé d'en revenir aux orbitales de Slater qui sont des simplifications d'orbitales atomiques hydrogénéoïdes pour lesquelles on attribue des valeurs convenables au Z effectif.

<sup>(38)</sup> W. C. PRICE et W. T. TUTTE, *Proc. Roy. Soc.*, 1940, A **174**, 207.

<sup>(39)</sup> R. A. BALLINGER, *Mol. Phys.*, 1959, **2**, 139.

<sup>(40)</sup> J. THIBAUD, *C. R. Ac. Sc.*, 1928, **186**, 308.

<sup>(41)</sup> R. S. MULLIKEN, *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 497.

Une autre source d'erreur est due au fait que l'introduction de tous les électrons a nécessité l'approximation d'un grand nombre d'intégrales ; nous verrons plus loin, à ce sujet, l'influence que peut avoir l'évaluation approchée d'intégrales tricentriques dont la valeur un peu trop grande adoptée une première fois nous avait conduit à une valeur pour l'énergie de l'état triplet supérieure à celle du singulet. De plus, les énergies obtenues dépendent des valeurs de la matrice  $L$  dont les éléments sont des faibles différences entre des éléments des matrices  $G$  et  $I$  qui sont grands, ce qui peut contribuer à introduire de forts pourcentages d'erreurs sur les énergies finales.

**2° Énergies de dissociation.** — Ces sources d'erreurs peuvent expliquer également les valeurs obtenues pour l'énergie totale et l'énergie de dissociation. Nous avons trouvé pour l'éthylène une énergie moléculaire totale de  $-2\,148$  eV qui, par différence avec l'énergie atomique théorique de  $-2\,093$  eV, donne une énergie de dissociation de  $55$  eV, valeur trop élevée puisque la valeur calculée à partir de la chaleur de formation des éléments ou en sommant les énergies de liaison est de l'ordre de  $24$  eV. Cette grosse différence provient de ce que cette valeur relativement assez faible est obtenue en faisant la différence de deux valeurs très grandes, si bien qu'une erreur relative même assez faible sur ces quantités prend une importance beaucoup plus grande sur l'énergie de dissociation. Ce fait est également une caractéristique constante des résultats de la méthode S. C. F. <sup>(42)</sup>, <sup>(43)</sup>, <sup>(44)</sup>, <sup>(45)</sup>, dont il ne faut pas attendre une précision qu'elle ne peut donner. Ellison et Shull <sup>(45)</sup> ont montré, par exemple, qu'une légère modification sur certaines intégrales tricentriques modifiait sensiblement l'énergie de dissociation <sup>(46)</sup>. Il est toutefois réconfortant de constater que les coefficients S. C. F. des orbitales sont à peine modifiés par cette variation.

**3° Énergies de transitions.** — Avant de passer à l'étude des états excités, il nous faut constater que les niveaux des énergies des orbitales inoccupées que nous avons obtenus ici ne se présentent pas dans l'ordre normal prévu par l'étude spectroscopique. En effet, la première orbitale non occupée n'est pas l'orbitale  $x_1 - x_2$  relative aux électrons  $\pi$ , qui se place au 3<sup>e</sup> rang après les orbitales des symétries  $B_{2u}$  et  $B_{3g}$ , alors que la première énergie d'excitation devrait

---

<sup>(42)</sup> R. S. MULLIKEN, *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 515.

<sup>(43)</sup> C. W. SCHERR, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 569.

<sup>(44)</sup> M. YAMAZAKI, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 1401.

<sup>(45)</sup> F. O. ELLISON et H. SHULL, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1420.

<sup>(46)</sup> Voir aussi A. B. F. DUNCAN, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 423 ; H. KAPLAN, *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1704.



correspondre au passage d'un électron de l'orbitale la plus haute occupée  $x_1 + x_2$  à la 1<sup>re</sup> orbitale libre  $x_1 - x_2$ . Des calculs comparatifs <sup>(47)</sup> exécutés avec différentes formules d'approximation des intégrales multicentriques ont toutefois montré que l'ordre des orbitales moléculaires non occupées est très sensible à ces approximations et que, dans le cas d'une approximation plus poussée de ces intégrales, on trouve effectivement que la première orbitale libre est bien une orbitale  $\pi_1 - \pi_2$ . Cependant, la valeur numérique de la transition  $\pi - \pi$  reste relativement stable, de même d'ailleurs que les énergies des orbitales occupées et les coefficients.

Sans attacher une importance considérable aux positions relatives des orbitales libres, on peut donc considérer les valeurs des transitions obtenues comme un résultat qui serait peu modifié par un perfectionnement dans le calcul des intégrales, car les variations qu'on obtient sur les énergies d'orbitales  $e$  sont compensées par les variations correspondantes des termes  $J_{ij}$  et  $K_{ij}$  (équation (19)).

Nous obtenons pour l'éthylène une séparation singulet-triplet de 8,6 eV, alors que la valeur observée est 1,2 eV. Cette valeur de 8,6 eV est sensiblement la même que celle obtenue en traitant le problème avec les électrons  $\pi$  seulement. Nous pouvons comparer nos résultats pour la première transition avec les résultats obtenus pour l'éthylène lui-même dans différentes approximations qui ne traitent ce problème que dans le cas des électrons  $\pi$ . Ces résultats sont reproduits dans le tableau VI.

Dans cette approximation, la méthode A. S. M. O. (colonne 2 du tableau) <sup>(48)</sup> donne une transition trop grande et une séparation singulet-triplet trop grande ; Parr et Crawford <sup>(48)</sup> (colonne 3) avaient essayé d'introduire l'interaction de configuration, mais les résultats ne furent pas meilleurs ; on s'est du reste aperçu par la suite que l'interaction de configuration n'apportait effectivement pas d'amélioration sur ce point <sup>(49)</sup>.

En réalité, la méthode L. C. A. O.-S. C. F. n'est pas bien adaptée au calcul des états ionisés et excités ; d'une façon générale, ceci provient du fait que les mêmes orbitales atomiques ont été utilisées pour décrire les structures covalentes et ioniques ; comme les orbitales atomiques sont déterminées en minimisant l'énergie de l'atome neutre, il s'ensuit que les structures ioniques sont traitées avec moins d'exactitude que les structures covalentes. Plusieurs solutions à ce

<sup>(47)</sup> H. BRION, *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, Paris, 1958, 85.

<sup>(48)</sup> G. PARR et B. L. CRAWFORD JR., *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 526.

<sup>(49)</sup> A. PULLMAN, *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 188.

TABLEAU VI

Tableau comparatif des énergies d'excitation de l'éthylène obtenues avec diverses méthodes.

Transitions	Valeurs expérimentales	Méthode A.S.M.O. (*)	Inter. config. Parr et Crawford	S. C. F. avec tous les élect.	Ohno et Itoh		Moffitt Atomes dans les mol.	Pariser et Parr
					sans	avec		
					inter. $\sigma$ $\pi$			
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
N( $^1A_{1g}$ )	o	o	o	o	o	o	o	o
T( $^3B_{1u}$ )	6,4(4,6) (**)	2,8		3,0	5,4	5,8	5,5	4,5
V( $^1B_{1u}$ )	7,6	11,5	14,8	11,6	7,7	8,6	7,3	7,6
V — T	1,2 (3,0)	8,6		8,6	2,3	2,8	1,8	3,1

(\*) R. G. Parr et B. C. Crawford Jr.  $Z = 3,27$  <sup>(48)</sup>.

(\*\*) Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs indiquées tout récemment par Mulliken comme une meilleure localisation expérimentale de l'état triplet <sup>(60)</sup>.

problème ont été proposées <sup>(50)</sup> à <sup>(55)</sup>. La méthode la plus souvent proposée pour pallier cet inconvénient est d'ajuster dans le calcul la constante d'écran dans les exposants des orbitales atomiques séparément pour les ions + et —. Ainsi K. Ohno et T. Itoh <sup>(53)</sup>, dont les résultats sont donnés dans les colonnes 5 et 6, obtiennent effectivement une nette amélioration. Dans un autre ordre d'idée, la méthode de Moffitt <sup>(56)</sup> des atomes dans les molécules (colonne 7) donne de bons résultats, ainsi que la méthode semi-empirique de Pariser et Parr (colonne 8) <sup>(55)</sup>.

On pouvait se demander si l'introduction de tous les électrons ne modifierait pas ces transitions afin de voir si ces améliorations n'étaient pas fortuites. Nos résultats sont reproduits dans la colonne 4

<sup>(60)</sup> R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1596.

<sup>(50)</sup> R. S. MULLIKEN et A. RIEKE, *Rev. mod. Phys.*, 1942, **14**, 259.

<sup>(51)</sup> D. P. CRAIG, *Proc. Roy. Soc.*, 1950, A **200**, 272.

<sup>(52)</sup> M. WOLFSBERG, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 943.

<sup>(53)</sup> K. OHNO et T. ITOH, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1468.

<sup>(54)</sup> W. MOFFITT et J. SCANLAN, *Proc. Roy. Soc.*, 1953, A **218**, 464.

<sup>(55)</sup> R. PARISER et R. G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 466, 767.

<sup>(56)</sup> W. MOFFITT, *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **210**, 245.

et ne montrent pratiquement pas de modification par rapport à l'approximation classique des électrons  $\pi$  (colonnes 2 et 3), l'interaction de tous les électrons n'a pratiquement pas d'influence sur les transitions mettant en jeu les électrons  $\pi$ .

Une autre raison, qui pourrait être à l'origine des valeurs peu satisfaisantes obtenues pour les transitions de l'éthylène, pourrait se trouver dans le fait que la géométrie de l'état excité n'est probablement pas la même que celle de l'état fondamental <sup>(57)</sup>. Ainsi on sait expérimentalement que, dans l'état excité de l'acétylène, la liaison C-C est nettement allongée et les liaisons C-H ne sont plus colinéaires à la liaison C-C, mais ont une structure trans par rapport à l'axe C-C <sup>(58)</sup>.

Effectivement, un calcul tenant compte de ce fait a donné récemment de bons résultats dans le cas de l'acétylène <sup>(59)</sup>.

*Remarques sur l'influence des approximations faites dans le calcul des intégrales.* — En ce qui concerne la position des triplets, nous avons remarqué qu'elle était sensible aux approximations sur les intégrales. En effet, le calcul des intégrales tricentriques de la forme  $(x_1y_1, h_1x_2)$ , qui présentait des difficultés, nous avait conduit, dans le cas de l'énergie de transition entre la plus haute orbitale occupée et la plus basse libre, à une position de l'état triplet supérieure à celle du singulet.

Cette intégrale ne peut être calculée à l'aide de l'approximation de Mulliken, les intégrales de recouvrement  $S_{x_1y_1}$  et  $S_{h_1x_2}$  étant nulles. La formule de Ruedenberg que nous avons utilisée dans ce cas-là est alors applicable, mais le développement obtenu par cette formule est identique à celui de l'intégrale  $(x_1h_1, y_1x_2)$ , ce qui *a priori* paraît anormal, l'intégrale d'échange  $(x_1h_1, y_1x_2)$  semblant devoir être plus faible que l'intégrale coulombienne. On pouvait alors essayer de remplacer dans la formule d'approximation les intégrales de recouvrement par des moments, mais les intégrales donnant ces moments sont nulles également. Nous avons alors essayé de remplacer dans la formule de Mulliken l'intégrale de recouvrement nulle par une intégrale  $K_{hx}, K_{xy}, \dots$  à laquelle on peut donner la forme d'un moment, mais que l'on ne calcule pas directement ; on la déduit seulement d'autres intégrales déjà connues. Par exemple, la formule d'approximation de l'intégrale  $(x_1h_1, y_1x_2)$  pourra s'écrire :

$$(43) \quad \left\{ \begin{aligned} (x_1h_1, y_1x_2) &= [(x_1x_1, y_1y_1) + (h_1h_1, y_1y_1) + (x_1x_1, x_2x_2) \\ &\quad + (h_1h_1, x_2x_2)] K_{x_1h_1} K_{y_1x_2}. \end{aligned} \right.$$

<sup>(57)</sup> R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 517 ; R. S. MULLIKEN et C. A. RIEKE, *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, 259.

<sup>(58)</sup> G. W. KING et C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2740.

<sup>(59)</sup> H. HOWARD et G. W. KING, *Can. J. Chem.*, 1959, **37**, 700.

Les valeurs de  $K_{x_1h_1}$ ,  $K_{y_1x_2}$  seront déduites des mêmes formules d'approximation que l'on pourra appliquer à des intégrales bicentriques dont la valeur est connue exactement :

$$(44) \quad (x_1h_1, x_1h_1) = [(x_1x_1, x_1x_1) + 2(x_1x_1, h_1h_1) + (h_1h_1, h_1h_1)]K_{x_1h_1}^2.$$

$$(45) \quad (y_1x_2, y_1x_2) = [(y_1y_1, y_1y_1) + 2(y_1y_1, x_2x_2) + (x_2x_2, x_2x_2)]K_{y_1x_2}^2.$$

Les calculs terminés nous ont conduit au résultat anormal précité dû à une valeur négative du terme d'échange  $K_{ia}$  de l'équation (19). Cette valeur négative provenait justement des intégrales  $(x_1h_1, y_1x_2)$  et analogues pour lesquelles ce dernier procédé d'approximation conduisait à des valeurs un peu trop élevées en valeur absolue par rapport à certaines autres intégrales ; nous avons trouvé :

$$(x_1h_1, y_1x_2) = -0,0136.$$

Nous avons dû adopter finalement les valeurs calculées par la formule de Ruedenberg, malgré l'anomalie exposée plus haut, mais dont l'approximation ( $-0,0022$  dans le cas de l'intégrale ci-dessus) semblait donner des valeurs beaucoup plus probables par référence à des intégrales présentant des analogies avec celle-ci. J. Higuchi <sup>(61)</sup>, dans l'étude de la molécule de  $NH_3$ , s'est heurté au même obstacle ; par des approximations analogues aux nôtres, il obtient un terme d'échange  $K_{3\sigma 4\sigma}$  négatif, d'où un état triplet supérieur au singulet correspondant. Il remplace alors la valeur de  $K_{ij}$  par une « valeur effective estimée de façon raisonnable » pour laquelle il est regrettable qu'il ne précise pas son procédé.

Ces difficultés rencontrées dans le calcul de ces intégrales nous ont ainsi permis de nous rendre compte des répercussions que peuvent avoir sur les transitions les approximations des intégrales multicentriques.

**4° Moment dipolaire.** — Le calcul du moment dipolaire de la liaison C-H nous a donné la valeur  $\mu = 1,05$  D avec une polarité  $C-H^+$ . La polarité de cette liaison CH a été depuis longtemps une source de controverse. Les premiers calculs avaient donné le même signe ; C. P. Smyth <sup>(62)</sup> donne une polarité de  $0,3$  D  $C-H^+$  ; L. Pauling <sup>(63)</sup>, en le calculant à partir de la différence d'électro-négativité entre C et H, avait obtenu  $0,4$   $C-H^+$  ; C. A. Coulson <sup>(64)</sup>, en utilisant les charges nucléaires effectives, donnait  $0,53$  D  $C-H^+$ , mais, par la

<sup>(61)</sup> J. HIGUCHI, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 535.

<sup>(62)</sup> C. P. SMYTH, *J. Phys. Chem.*, 1937, **41**, 209.

<sup>(63)</sup> L. PAULING, *Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, Ithaca (New York), 1944.

<sup>(64)</sup> C. A. COULSON, *Trans. Far. Soc.*, 1937, **33**, 388.

suite <sup>(65)</sup>, critique son travail précédent et le concept des charges effectives, et par une autre méthode aboutit à un changement dans le signe du moment dipolaire qu'il trouve égal à 0,4 D C<sup>+</sup>H<sup>-</sup> ; il attribue ce changement au fait d'avoir négligé auparavant le terme dipolaire atomique du carbone. Coulson a calculé que le sens et la grandeur du moment de la liaison CH devaient être les mêmes pour tous les composés chimiques normaux (aliphatique, éthylénique ou aromatique), mais Gent <sup>(66)</sup> infirme ce résultat en trouvant le signe C-H<sup>+</sup> pour l'acétylène et voisin de 0 pour l'éthylène.

En 1947, A. Thorndike, A. J. Wells et E. B. Wilson <sup>(67)</sup> ont trouvé expérimentalement par des travaux sur l'absorption infrarouge de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> que l'on a  $\mu = 0,37$  D C-H<sup>+</sup>, donc en contradiction avec Coulson ; B. et A. Pullman <sup>(68)</sup> pensent qu'il ne résulte pas nécessairement que le moment accompagnant la vibration infrarouge soit identique au moment statique.

C. R. Mueller et H. Eyring <sup>(69)</sup> ont fait un compromis entre le traitement de Coulson et un traitement S. C. F., et obtiennent  $\mu = 0,23$  D C-H<sup>-</sup>.

H. Glazer et H. Reiss <sup>(70)</sup> calculent le moment dipolaire de la liaison CH dans le méthane par la méthode de Thomas-Fermi ; ils aboutissent à une valeur assez extraordinaire de 10 D et en concluent que cette méthode ne donne des résultats raisonnables que dans le cas d'une molécule diatomique ou dans le calcul du moment dipolaire de toute une molécule, mais ne convient pas quand on veut le calculer pour une liaison seule, car la polarité d'une liaison est intimement associée au changement de la distribution électronique dans les atomes isolés et dans la molécule. Dans le cas d'une molécule diatomique, les atomes sont sphériquement symétriques et leurs centres de charges positives et négatives coïncident, tandis que dans une molécule polyatomique, les distributions initiales atomiques ne sont pas sphériquement symétriques ; il existe donc une polarité sur les atomes. Glazer et Reiss ont alors modifié leurs calculs en retranchant le moment atomique du carbone de celui de la liaison et obtiennent une meilleure valeur de  $\mu$  égale à 2,8 D C-H<sup>-</sup>.

Par contre, dans des calculs plus récents, M. Krauss <sup>(71)</sup> traite le

<sup>(65)</sup> C. A. COULSON, *Trans. Far. Soc.*, 1942, **38**, 440.

<sup>(66)</sup> W. L. G. GENT, *Quart. Rev. London*, 1948, **2**, 383.

<sup>(67)</sup> A. THORNDIKE, A. J. WELLS et E. B. WILSON, *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 157.

<sup>(68)</sup> B. et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, éd., Paris, 1952.

<sup>(69)</sup> C. R. MUELLER et H. EYRING, *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 193.

<sup>(70)</sup> H. GLAZER et H. REISS, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 937.

<sup>(71)</sup> M. KRAUSS, *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 1021.



groupement CH par la méthode S. C. F. et trouve un moment égal à 0,93 D  $C-H^+$ .

De même, A. C. Hurley <sup>(72)</sup>, en améliorant la méthode de Moffitt par une correction de corrélation intra-atomique pour l'étude du groupement CH, trouve un moment dipolaire égal à 1,61 D  $C-H^+$ , calculé en tenant compte du dipole atomique total sur chaque atome et du dipole covalent total (c'est-à-dire du moment de la distribution électronique par rapport au centre de la liaison), ce qui est en contradiction avec le signe donné par Coulson.

La valeur que nous avons obtenue 1,05 D  $C-H^+$  en tenant compte des termes dipolaires atomiques concorde avec celle de Hurley quant au signe tout en étant un peu plus faible. Il est difficile de conclure de la validité de ces résultats, puisque ce moment dipolaire n'est pas connu expérimentalement ; le seul qui ait été déterminé expérimentalement est celui de la liaison HIF qui est de 1,91 D <sup>(73)</sup> et pour lequel Hurley trouve une valeur de 2,35 D avec également le signe  $F-H^+$  ; ceci paraît donc être en faveur de la validité des résultats de Hurley et des nôtres pour l'éthylène.

### Conclusion.

En conclusion, il résulte de cette étude critique que, du fait de l'introduction de tous les électrons dans le cadre de la méthode L. C. A. O.-S. C. F., les énergies de polarisation, de dissociation et les positions des états triplets sont sensibles aux approximations sur les intégrales ; il semble donc illusoire d'appliquer cette méthode à des molécules plus compliquées.

En revanche, les grandeurs non énergétiques, caractéristiques de l'état fondamental, moment dipolaire et répartition électronique, sont peu sensibles à cette source d'erreur.

De plus, pour les transitions singulet-singulet, la méthode n'est pas adaptée, malgré l'introduction de tous les électrons. Pour rendre compte des transitions, il semble qu'il faille corriger la méthode pour tenir compte d'une meilleure localisation des états covalents et ioniques, comme le montrent les bons résultats obtenus pour l'éthylène par Moffitt en particulier (colonne 7 du tableau VI).

Désirant poursuivre l'étude des chaînes polyéthyléniques conjuguées, il nous a paru intéressant de vérifier sur un homologue supérieur de l'éthylène la validité de la méthode de Moffitt.

(72) A. C. HURLEY, *Proc. Roy. Soc.*, 1958, A 248, 119.

(73) N. HANNAY et C. SMYTH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, 68, 171.

## CHAPITRE II

## Étude du butadiène par la méthode de Moffitt.

## La méthode.

D'après Moffitt (<sup>74</sup>), l'insuffisance des méthodes qui utilisent des produits antisymétrisés d'orbitales moléculaires construits sur des orbitales atomiques normales provient du fait qu'elles ne permettent pas de décrire correctement les énergies des états atomiques ou ioniques, si bien que, lorsqu'on fait tendre vers l'infini les distances interatomiques, les énergies calculées ne tendent pas vers la somme des énergies des ions ou des atomes isolés, d'où une mauvaise localisation des différents états énergétiques moléculaires les uns par rapport aux autres dans la mesure où les caractères ioniques de ces états sont différents les uns des autres. Pour pallier ces inconvénients, Moffitt a proposé un procédé dit des « atomes dans les molécules » qui essaye de représenter la molécule à partir des atomes la constituant, supposés d'abord placés à l'infini les uns des autres, en traitant leur interaction relative à leur approche mutuelle comme une perturbation.

Supposons que l'on connaisse les *fonctions d'ondes atomiques exactes* qui représentent chaque atome de la molécule supposé isolé des autres *dans l'état de valence où il se trouve dans la molécule*. L'état du système formé par l'ensemble de ces atomes, toujours infiniment séparés, est représentable par un produit antisymétrisé  $\psi$  des fonctions d'onde atomiques précédentes. Quand les atomes sont encore à l'infini, ces fonctions satisfont à :

$$(46) \quad H^0 \psi_A = W_A \psi_A$$

où  $H^0$  est une simple somme d'hamiltoniens atomiques.

Comme on ne connaît pas les fonctions d'ondes atomiques exactes, on va procéder comme le fait la méthode des paires électroniques en écrivant toutes les formes covalentes et ioniques du système à chacune desquelles on peut faire correspondre une fonction  $\psi_A$ . On écrit que la fonction d'onde moléculaire (quand les atomes se sont rapprochés) est une combinaison linéaire des  $\psi_A$  et qu'elle correspond à un hamiltonien perturbé :

$$(47) \quad H = H_0 + V$$

(<sup>74</sup>) W. MOFFITT, *Proc. Roy. Soc.*, 1951, A **210**, 210, 224, 245 ; 1953, A **218**, 464, 486.

V traduisant l'interaction entre les atomes, ce terme étant nul pour  $\rho \rightarrow \infty$ .

Moffitt a montré que les éléments de matrice de l'hamiltonien (47) pouvait se calculer par la formule :

$$(48) \quad H = \tilde{H} + \frac{1}{2} \{ T^{-1}(\tilde{W} - \tilde{W})T + [T^{-1}(\tilde{W} - \tilde{W})T]^+ \}$$

où  $\tilde{H}$  est la matrice d'interaction des configurations obtenue par la méthode des orbitales moléculaires <sup>(75)</sup>, T la matrice de passage entre les fonctions d'onde  $\psi$  covalentes et ioniques de la méthode des paires et les configurations  $\theta$  de la méthode des orbitales moléculaires, W l'énergie expérimentale des atomes isolés et  $\tilde{W}$  la même énergie mais calculée comme la valeur asymptotique vers laquelle tend l'énergie des fonctions  $\psi$  quand on fait tendre vers l'infini les distances interatomiques.

**1<sup>o</sup> Configurations  $\theta$ .** — Pour appliquer la correction de Moffitt, le choix des orbitales moléculaires de départ est indifférent. Pour des raisons de commodité, nous avons adopté les fonctions  $\theta$  construites sur les orbitales S. C. F. calculées par Parr et Mulliken <sup>(76)</sup>.

En désignant par  $a, b, c, d$  les orbitales atomiques des électrons  $\pi$  sur les atomes A, B, C, D du butadiène, les orbitales S. C. F. pour la structure géométrique du s-trans butadiène indiquée sur la figure 2 sont :

$$(49) \quad \begin{cases} \Phi_1 = \alpha_1(a + d) + \beta_1(b + c) \\ \Phi_2 = \alpha_2(a - d) + \beta_2(b - c) \\ \Phi_3 = \alpha_3(a + d) + \beta_3(b + c) \\ \Phi_4 = \alpha_4(a - d) + \beta_4(b - c) \end{cases}$$

les coefficients  $\alpha, \beta$  ayant les valeurs numériques suivantes :

$$(50) \quad \begin{cases} \alpha_1 = 0,3540 \\ \alpha_2 = 0,5081 \\ \alpha_3 = 0,6452 \\ \alpha_4 = 0,5343 \end{cases} \quad \begin{cases} \beta_1 = 0,4687 \\ \beta_2 = 0,4229 \\ \beta_3 = -0,4698 \\ \beta_4 = -0,7268 \end{cases}$$

Les configurations construites sur ces orbitales moléculaires ont pour fonction d'onde  $\theta$  les produits antisymétrisés des orbitales moléculaires occupées.

La configuration fondamentale est un singulet qui appartient à la représentation  $A_g$  du groupe de symétrie  $C_{2h}$  de la molécule. Les singulets excités appartenant à la représentation  $A_g$  sont au nombre de 11, les 8 autres singulets étant de symétrie  $B_u$ . Les expressions

<sup>(75)</sup> A. PULLMAN, *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 188.

<sup>(76)</sup> R. G. PARR et R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1338.

de leurs fonctions d'onde  $\theta$  sont données dans les tableaux I et III de la référence <sup>(75)</sup> avec celles des triplets correspondants.

**2° Fonctions covalentes et ioniques de la méthode des paires.** — Nous avons établi par le procédé de Slater <sup>(77)</sup> les fonctions d'onde correspondant aux formes covalentes et ioniques dont les schémas sont indiqués sur le tableau VII donnant ces fonctions d'onde.

Aux formes covalentes correspondent 2 singulets et 3 triplets. Les fonctions de Slater pour les 2 singulets sont :

$$(51) \quad \begin{cases} \psi_I = N_I [\bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}cd - \bar{a}b\bar{c}\bar{d} + \bar{a}bcd] \\ \psi_{II} = N_{II} [\bar{a}b\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}cd - \bar{a}bcd + \bar{a}b\bar{c}\bar{d}] \end{cases} \quad \begin{array}{c} \text{Schéma} \\ \begin{array}{cccc} \bar{a} & \bar{b} & \bar{c} & \bar{d} \\ \hline a & b & c & d \\ \hline \end{array} \end{array}$$

où  $\bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d}$  est un produit antisymétrisé de spin-orbitales atomiques (la notation  $b$  ou  $\bar{b}$  indique le spin  $\alpha$  ou  $\beta$ ) ;  $N_I$  et  $N_{II}$  étant les coefficients de normalisation.

Ces fonctions covalentes de la méthode des paires  $\psi_I$  et  $\psi_{II}$  ne sont pas orthogonales. Or, il est nécessaire de prendre des fonctions qui soient asymptotiquement orthogonales, afin d'avoir, quand on fait tendre vers l'infini les distances interatomiques, une matrice des énergies qui soit une matrice diagonale. Par une combinaison linéaire des deux fonctions  $\psi_I$  et  $\psi_{II}$ , on obtient les deux fonctions  $\psi_1$  et  $\psi_2$  orthogonales représentant les formes covalentes dans la représentation  $^1A_g$ .

On trouvera dans le tableau VII les expressions de ces fonctions d'onde.

Les orbitales atomiques n'étant pas orthogonales, les coefficients de normalisation ont été calculés en fonction des intégrales de recouvrement :

$$(52) \quad \begin{cases} S_{ab} = 0,278\ 54 \\ S_{bc} = 0,232\ 81 \end{cases} \quad \begin{array}{ll} S_{ac} = 0,033\ 71 & - \\ S_{ad} = 0,002\ 18 & \end{array}$$

**3° Matrice T.** — Il s'agit maintenant, connaissant les fonctions d'onde  $\theta$  et  $\psi$ , de calculer la matrice T qui, dans chaque symétrie, permet de passer d'un système à l'autre.

Pour cela, il est nécessaire de développer les fonctions d'onde  $\theta$  en fonction des orbitales atomiques  $a, b, c, d$ , en utilisant les expressions des orbitales moléculaires  $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \Phi_4$  en fonction de ces orbitales atomiques (équation (49)). On retrouve dans le développe-

<sup>(77)</sup> J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 1929, **34**, 1293.

## TABLEAU VII

Fonctions d'onde  $\psi$  de la méthode des paires.

Singulets.

Symétrie  $A_g$  :

		Schéma
$\Psi_1$	$N_1 [2\bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} + 2\bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d}]$	} covalentes
$\Psi_2$	$N_2 [\bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} + \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d}]$	
$\Psi_3$	$N_3 [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{d} - \bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{d} + \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{c} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{c}]$	} monoioniques
$\Psi_4$	$N_4 [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{c} - \bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{c} + \bar{d}\bar{d}\bar{b}\bar{c} - \bar{d}\bar{d}\bar{b}\bar{c}]$	
$\Psi_5$	$N_5 [\bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{d} + \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{b} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{b}]$	
$\Psi_6$	$N_6 [\bar{b}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{b}\bar{b}\bar{c}\bar{d} + \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{b} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{b}]$	
$\Psi_7$	$N_7 [\bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{c} - \bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{c} + \bar{c}\bar{c}\bar{b}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{b}\bar{d}]$	
$\Psi_8$	$N_8 [\bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{d} - \bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{d} + \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{d}]$	
$\Psi_9$	$N_9 [\bar{b}\bar{b}\bar{c}\bar{c}]$	
$\Psi_{10}$	$N_{10} [\bar{a}\bar{a}\bar{d}\bar{d}]$	
$\Psi_{11}$	$N_{11} [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{b} + \bar{c}\bar{c}\bar{d}\bar{d}]$	} diioniques
$\Psi_{12}$	$N_{12} [\bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{c} + \bar{b}\bar{b}\bar{d}\bar{d}]$	

Symétrie  $B_u$  :

$M_1 [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{d} - \bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{d} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{c} + \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{c}]$	} monoioniques	$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$
$M_2 [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{c} - \bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{c} - \bar{d}\bar{d}\bar{b}\bar{c} + \bar{d}\bar{d}\bar{b}\bar{c}]$		$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$
$M_3 [\bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{d} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{b} + \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{b}]$		$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$
$M_4 [\bar{b}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{b}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{b} + \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{b}]$		$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$
$M_5 [\bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{c} - \bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{c} - \bar{c}\bar{c}\bar{b}\bar{d} + \bar{c}\bar{c}\bar{b}\bar{d}]$		$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$
$M_6 [\bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{d} - \bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{d} + \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{d}]$		$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$
$M_7 [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{b} - \bar{c}\bar{c}\bar{d}\bar{d}]$	} diioniques	$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$
$M_8 [\bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{c} - \bar{b}\bar{b}\bar{d}\bar{d}]$		$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$	$\bar{+}$

Triplets.

Symétrie  $^3A_g$  :

		Schéma
$R_1 [\bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d}]$	covalentes	$\bar{+}$ $\bar{+}$ $\bar{+}$ $\bar{+}$
$R_2 [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{d} + \bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{d} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{c} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{c}]$	} monoioniques	$\bar{+}$ $\bar{+}$ $\bar{+}$ $\bar{+}$
$R_3 [\bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{c} + \bar{a}\bar{a}\bar{b}\bar{c} - \bar{d}\bar{d}\bar{b}\bar{c} - \bar{d}\bar{d}\bar{b}\bar{c}]$		$\bar{+}$ $\bar{+}$ $\bar{+}$ $\bar{+}$
$R_4 [\bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{d} + \bar{a}\bar{a}\bar{c}\bar{d} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{b} - \bar{d}\bar{d}\bar{a}\bar{b}]$		$\bar{+}$ $\bar{+}$ $\bar{+}$ $\bar{+}$
$R_5 [\bar{b}\bar{b}\bar{c}\bar{d} + \bar{b}\bar{b}\bar{c}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{b} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{b}]$		$\bar{+}$ $\bar{+}$ $\bar{+}$ $\bar{+}$
$R_6 [\bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{c} + \bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{c} - \bar{c}\bar{c}\bar{b}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{b}\bar{d}]$		$\bar{+}$ $\bar{+}$ $\bar{+}$ $\bar{+}$
$R_7 [\bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{d} + \bar{b}\bar{b}\bar{a}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{d} - \bar{c}\bar{c}\bar{a}\bar{d}]$		$\bar{+}$ $\bar{+}$ $\bar{+}$ $\bar{+}$



## TABLEAU VII (suite).

Fonctions d'onde  $\psi$  de la méthode des paires.Symétrie  $^3B_u$  :

$T_1[\overline{abcd} - \overline{abcd}]$	} covalentes	.	.	.	---
$T_2[\overline{abcd} - \overline{abcd}]$		.	.	..	.
$T_3[\overline{abcd} + \overline{abcd} + \overline{ddac} + \overline{ddac}]$	} monoioniques	—	.	+	.
$T_4[\overline{abcd} + \overline{abcd} + \overline{ddbc} + \overline{ddbc}]$		—	.	.	+
$T_5[\overline{abcd} + \overline{abcd} + \overline{ddab} + \overline{ddab}]$		—	+	.	.
$T_6[\overline{bbcd} + \overline{bbcd} + \overline{ccab} + \overline{ccab}]$		+	—	.	.
$T_7[\overline{bbcd} + \overline{bbcd} + \overline{ccbd} + \overline{ccbd}]$		.	—	.	+
$T_8[\overline{bbcd} + \overline{bbcd} + \overline{ccad} + \overline{ccad}]$		.	—	+	.

ment des 6 les termes intervenant dans les fonctions  $\psi$  multipliés par des coefficients qui sont des fonctions des  $\alpha$  et  $\beta$  et que nous pouvons donc traduire numériquement.

Ce développement des fonctions d'onde  $\psi$  est purement algébrique, mais très long. Les trois matrices de transformation dans chacune des symétries sont alors obtenues en faisant les quotients des coefficients en  $\alpha$  et  $\beta$  par les coefficients de normalisation correspondants.

4° **Matrice  $W - \tilde{W}$ .** —  $W$  représente l'énergie empirique des formes entièrement dissociées. La forme entièrement dissociée, correspondant aux formules covalentes, est constituée de 4 atomes séparés dans l'état de valence correspondant à une hybridation  $sp^2$ . Si l'on appelle  $W_{2p}$  l'énergie d'un électron  $2p\pi$  sur un atome de carbone dans cet état de valence, l'énergie totale du système d'électrons  $\pi$  dans l'état hypothétique où les atomes sont infiniment séparés, sera  $4W_{2p}$ .

Dans le cas des formes monoioniques, l'énergie sera :

$$4W_{2p} + I - A$$

$I$  étant le potentiel d'ionisation et  $A$  l'affinité électronique de l'atome neutre de carbone dans l'état de valence considéré ; et dans le cas des formes diioniques :

$$(53) \quad 2(2W_{2p} + I - A) = 4W_{2p} + 2(I - A).$$

$\tilde{W}$  représente la valeur asymptotique de l'énergie des formes  $\psi$  quand on fait tendre vers l'infini les distances interatomiques. Dans le cas des formes covalentes, cette énergie se réduit à  $4W_{2p}$ , pour les formes monoioniques, elle est égale à  $4W_{2p} + (aa, aa)$  où  $(aa, aa)$

est l'intégrale coulombienne monocentrique sur l'atome  $a$ , et pour les formes diioniques, elle est égale à  $4W_{2p} + 2(aa, aa)$ . On posera :

$$I - A = Q; \quad (aa, aa) = \tilde{Q}.$$

5° **Calcul de la correction**  $a_{ij}$ . — Soit  $a_{ij}$  l'élément correctif à ajouter aux éléments de la matrice  $H_{ij}$  de départ :

$$(54) \quad a_{ij} = \frac{1}{2} (\delta H_{ij} + \delta H_{ij}^+) = \frac{1}{2} (\delta H_{ij} + \delta H_{ji})$$

avec :

$$(55) \quad \delta H_{ij} = \sum_p (T^{-1})_{ip} (W - \tilde{W})_{pp} T_{pj}$$

ou, en posant  $Q - \tilde{Q} = \delta Q$  :

$$(56) \quad \delta H_{ij} = \delta Q \left[ \sum_{\substack{q \\ \text{formes} \\ \text{monoioniques}}} (T^{-1})_{iq} T_{qj} + 2 \sum_{\substack{r \\ \text{formes} \\ \text{diioniques}}} (T^{-1})_{ir} T_{rj} \right].$$

La valeur de  $\delta Q$  pour le carbone a été donnée par Moffitt et Scanlan <sup>(54)</sup> :

$$\delta Q = Q - \tilde{Q} = -0,1466 \text{ u. a.} = -6,34 \text{ eV.}$$

En ajoutant les  $a_{ij}$  aux termes de la matrice d'interaction de configuration obtenue dans chaque symétrie dans l'étude du butadiène self-consistant avec I. C. <sup>(75)</sup>, on aboutit aux matrices d'interaction de configuration après correction.

Nous n'avons considéré dans la symétrie  $A_{1g}$  que les 9 premières configurations comme dans le cas du calcul avec I. C., la formule de Brillouin <sup>(76)</sup>, ainsi que nous allons le voir plus loin, nous ayant indiqué que les trois configurations les plus hautes avaient un poids tout à fait négligeable. Les matrices d'interaction de configuration ont été résolues exactement dans le cas des symétries  ${}^1A_g$  et  ${}^1B_u$ . Il nous a paru intéressant, pour juger de la validité de la formule de Brillouin, de calculer les poids de chaque configuration par cette formule et de les confronter avec les valeurs exactes données par le calcul de l'interaction de configuration.

La formule de Brillouin, limitée à son premier terme, est de la forme :

$$(57) \quad c_i = - \frac{H_{1i}}{H_{ii} - H_{11}}$$

$c_i$  représentant le coefficient de la configuration  $i$  ; la validité de

<sup>(76)</sup> L. BRILLOUIN, *La méthode du champ self-consistant*, Hermann, éd., Paris, 1933.

cette approximation avait déjà été vérifiée par M<sup>me</sup> A. Pullman <sup>(75)</sup> qui avait obtenu une concordance très satisfaisante entre les coefficients obtenus par cette formule approchée et ceux calculés par interaction des configurations.

Nous reproduisons dans les tableaux VIII, IX et X les valeurs des énergies avant et après correction de Moffitt, ainsi que les poids, calculés par la formule de Brillouin, et par résolution exacte. On peut voir que l'approximation de Brillouin donne un bon ordre de grandeur. C'est pourquoi, dans le cas des triplets B<sub>u</sub>, nous nous sommes limitée à l'évaluation des poids par cette formule d'approximation,

TABLEAU VIII

<sup>1</sup>A<sub>g</sub>. Énergies et poids des configurations.

Configurations	<i>i</i>	H <sub>ii</sub> avant C. M. (a) (en eV) (à 4W <sub>2p</sub> près)	H <sub>ii</sub> après C. M. (en eV)	$\frac{\bar{H}_{1i}}{\bar{H}_{ii} - \bar{H}_{11}} = c_i$	<i>c<sub>i</sub></i> normés	Poids (formule de Brillouin) en p. 100	Poids I. C. après C. M. (b)
E <sub>0</sub>	1	— 48,8	— 54,4	1	+ 0,96	92,7	96,4
E <sub>1</sub> <sup>13</sup>	2	— 38,7	— 46,0	— 0,048 5	— 0,05	0,2	0
E <sub>1</sub> <sup>24</sup>	3	— 37,9	— 45,7	+ 0,049 0	+ 0,05	0,2	0,1
E <sub>2</sub> <sup>23</sup>	4	— 37,3	— 43,2	— 0,125 1	— 0,12	1,5	0,5
E <sub>2</sub> <sup>13</sup>	5	— 31,6	— 38,3	+ 0,034 3	+ 0,03	0,1	0
E <sub>2</sub> <sup>1234</sup> (b)	6	— 30,7	— 38,1	— 0,065 9	— 0,06	0,4	0,1
E <sub>2</sub> <sup>24</sup>	7	— 30,6	— 42,5	— 0,215 8	— 0,21	4,3	2,8
E <sub>2</sub> <sup>14</sup>	8	— 27,2	— 33,0	— 0,018 5	— 0,02	0	0
E <sub>2</sub> <sup>1234</sup> (a)	9	— 25,4	— 32,8	— 0,056 5	— 0,05	0,3	0
E <sub>3</sub> <sup>122, 344</sup>	10	— 24,0	— 31,6	— 0,006 0	0,00	0	0
E <sub>3</sub> <sup>112, 334</sup>	11	— 23,8	— 32,4	— 0,043 9	— 0,04	0,2	0
E <sub>4</sub> <sup>1234</sup>	12	— 20,0	— 26,8	+ 0,027 7	+ 0,03	0,1	0

(a) C. M. : correction de Moffitt.

(b) I. C. : interaction de configurations.

TABLEAU IX

<sup>1</sup>B<sub>u</sub>. Énergies et poids des configurations.

Configurations	<i>i</i>	H <sub>ii</sub> avant C. M. (en eV)	H <sub>ii</sub> après C. M. (en eV)	$\frac{\bar{H}_{1i}}{\bar{H}_{ii} - \bar{H}_{11}} = c_i$	<i>c<sub>i</sub></i> normés	Poids (formule de Brillouin) après C. M. p. 100	Poids I. C. après C. M.
(à 4W <sub>2p</sub> près)							
E <sub>1</sub> <sup>23</sup>	1	— 40,7	— 48,7	1	+ 0,93	86,0	91,3
E <sub>1</sub> <sup>14</sup>	2	— 36,3	— 44,4	+ 0,366 0	+ 0,34	11,5	7,6
E <sub>2</sub> <sup>1233</sup>	3	— 31,4	39,3	— 0,105 2	— 0,10	1,0	0,3
E <sub>2</sub> <sup>2234</sup>	4	— 30,8	— 38,6	— 0,120 9	— 0,11	1,2	0,6
E <sub>3</sub> <sup>122, 334</sup>	5	— 27,0	— 35,0	+ 0,038 7	+ 0,03	0,1	0
E <sub>2</sub> <sup>1134</sup>	6	— 26,2	— 34,0	+ 0,010 0	0	0	0
E <sub>2</sub> <sup>1244</sup>	7	— 25,8	— 33,7	+ 0,006 5	0	0	0
E <sub>3</sub> <sup>112, 344</sup>	8	— 21,2	— 29,2	+ 0,029 1	+ 0,03	0,1	0,1

TABLEAU X

<sup>3</sup>B<sub>u</sub>. Énergies et poids des configurations.

Configurations	<i>i</i>	H <sub>ii</sub> avant C. M. (en eV)	H <sub>ii</sub> après C. M. (en eV)	$\frac{\bar{H}_{1i}}{\bar{H}_{ii} - \bar{H}_{11}} = c_i$	<i>c<sub>i</sub></i> normés	Poids (formule de Brillouin) après C. M. p. 100
(à 4W <sub>2p</sub> près)						
E <sub>1</sub> <sup>23</sup>	1	— 45,8	— 50,4	1	+ 0,92	84,5
E <sub>1</sub> <sup>14</sup>	2	— 40,0	— 44,6	+ 0,320 7	+ 0,29	8,7
E <sub>2</sub> <sup>1233</sup>	3	— 38,3	— 43,1	— 0,254 1	— 0,23	5,4
E <sub>2</sub> <sup>2234</sup>	4	— 37,8	— 42,7	— 0,119 8	— 0,11	1,2
E <sub>2</sub> <sup>1134</sup>	5	— 33,2	— 38,1	— 0,011 9	— 0,01	0
E <sub>2</sub> <sup>1244</sup>	6	— 32,7	— 37,5	— 0,007 7	0	0
E <sub>3</sub> <sup>122, 334</sup>	7	— 30,7	— 35,3	— 0,023 1	— 0,02	0
E <sub>3</sub> <sup>112, 344</sup>	8	— 26,3	— 30,9	+ 0,029 1	+ 0,03	0

le calcul exact demandant un temps considérable et notre intérêt se portant davantage sur la valeur de la transition singulet-singulet qui peut être comparée à une grandeur expérimentale connue.

### Résultats.

Les tableaux VIII, IX et X donnent les énergies des différentes configurations  $^1A_g$ ,  $^1B_u$  et  $^3B_u$  (en eV à  $4W_{2p}$  près).

La première colonne rappelle les valeurs des énergies obtenues par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées en utilisant les coefficients self-consistants (<sup>75</sup>) sans interaction de configuration (S. C. F.). La deuxième colonne donne les valeurs obtenues après correction de Moffitt.

On constate que cette correction de Moffitt abaisse les énergies des configurations dans toutes les symétries et en conserve l'ordre, sauf dans le cas des singulets  $^1A_g$  où il se produit toutefois deux inversions.

L'énergie de l'état fondamental est abaissée de 5,6 eV, celui du plus bas singulet  $B_u$  de 8 eV. Les triplets sont en moyenne moins abaissés que les singulets correspondants.

Le premier singulet excité appartient à la symétrie  $B_u$  et correspond à l'excitation d'un électron des configurations  $E_0$  à  $E_1^{23}$ . Le deuxième singulet excité appartient à la symétrie  $^1A_g$  et correspond au passage de  $E_0$  à  $E_1^{13}$ . Le calcul des grandeurs des transitions électroniques donne :

$$\begin{array}{ll} N \rightarrow V_1 = 5,7 \text{ eV} & \text{Valeur expérimentale} = 6,0 \\ N \rightarrow V_2 = 8,4 \text{ eV} & \text{»} = 7,2. \end{array}$$

Séparation singulet-triplet = 1,7 eV.

Si on compare aux valeurs obtenues avant correction (colonne 2 du tableau XI), on voit que la correction de Moffitt améliore très

TABLEAU XI  
*Energies de transitions en eV.*

	(1) Config. S. C. F.	(2) S. C. F. avec I. C.	(3) Config. S. C. F. après C. M.	(4) I. C. après C. M.	(5) Exp.
$N \rightarrow V_1$	8,1	9,6	5,7	5,7	6,0
$N \rightarrow V_2$	10,1	7,1	8,4	6,4	7,2



nettement les valeurs des transitions. La transition  $N \rightarrow V_2$  paraît nécessiter toutefois l'introduction de l'interaction de configuration. Quant à la séparation singulet-triplet, elle est très améliorée, puisqu'elle était auparavant égale à 5,1 eV.

Les matrices d'interaction de configuration ont été calculées pour les 9 premiers singulets  $A_g$  et pour toutes les configurations des singulets  $B_u$ . Les valeurs propres sont données dans le tableau VII (dernière colonne). On voit que l'abaissement de l'état fondamental est de 0,7 eV.

La transition  $N \rightarrow V_1 = 5,7$  eV n'est pas modifiée ;

La transition  $N \rightarrow V_2 = 6,4$  eV est améliorée.

Les poids de chaque configuration que nous avons obtenus après résolution des matrices sont reproduits dans ce même tableau, la première colonne rappelant les poids obtenus dans le calcul d'interaction de configuration avant correction de Moffitt, la deuxième colonne ceux que nous a donnés l'interaction de configuration après correction de Moffitt.

Pour les triplets  $B_u$ , la matrice d'interaction de configuration n'a pas été résolue ; on s'est borné à évaluer les poids par la formule de Brillouin pour les raisons que nous avons exposées plus haut.

On constate que l'interaction a diminué, après correction, pour les singulets  $A_g$  et les triplets  $B_u$ , mais a augmenté légèrement (de 5,2 p. 100 à 8,7 p. 100) pour les singulets  $B_u$  qui comportent le premier singulet excité ; le poids de la deuxième configuration, après correction, est tout à fait prépondérant alors qu'il était nul auparavant. Les triplets  $B_u$  montrent une diminution de l'interaction de 29 à 15,5 p. 100 et les singulets  $A_g$  de 13,4 à 4,5 p. 100.

Dans l'ensemble, les configurations importantes ne sont plus les mêmes qu'avant la correction.

*Intensité des transitions spectrales.* — Nous avons calculé l'intensité de la transition  $N \rightarrow V_1$  d'une part à l'aide de l'opérateur de longueur dipolaire, d'autre part à l'aide de l'opérateur vitesse dipolaire. Ces deux valeurs devraient coïncider si l'on avait obtenu les fonctions d'onde exactes du problème. Il est donc intéressant de faire le calcul par ces deux voies différentes afin de se rendre compte de la validité des fonctions d'onde calculées.

Cette intensité  $f_l$  obtenue à l'aide de l'opérateur de longueur dipolaire est donnée par <sup>(70)</sup> :

$$(58) \quad f_l = 1,085 \cdot 10^{-5} \nu Q_l^2$$

( $Q_l$  en Å,  $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) pour les transitions entre niveaux non dégénérés.

<sup>(70)</sup> R. S. MULLIKEN et C. A. RIEKE, *Rep. Prog. Phys.*, 1941, **8**, 231.

TABLEAU XII

Configurations	Poids I. C. avant C. M. (a) en p. 100	Poids après C. M. et I. C.	Energie S. C. F.-I. C. avant C. M. (b)	Energie après C. M. et I. C.
Singulets $^1A_g$				
$E_0$	86,6	96,4	— 51,0	— 55,1
$E_1^{13}$	0	0	43,9	— 48,7
$E_1^{24}$	0	0,1	— 40,2	— 45,8
$E_2^{23}$	5	0,5	— 37,6	— 44,6
$E_2^{13}$	0,8	0	— 35,5	— 43,3
$E_2^{1234} (b)$	0,2	0,1	— 35,5	— 38,2
$E_2^{24}$	0,8	2,8	— 34,4	— 36,6
$E_2^{14}$	1	0	— 16,0	— 35,8
$E_2^{1234} (a)$	5,5	0	— 14,3	— 25,5
Singulets $^1B_u$				
$E_1^{23}$	94,8	91,3	— 41,4	— 49,4
$E_1^{14}$	0	7,6	— 37,5	— 44,2
$E_2^{1233}$	1	0,3	— 36,3	— 43,3
$E_2^{2234}$	2,1	0,6	— 32,4	— 38,2
$E_3^{122, 334}$	0,9	0	— 30,2	— 37,2
$E_2^{1134}$	0,1	0	— 27,1	— 35,2
$E_2^{1244}$	0,2	0	— 21,6	— 30,5
$E_3^{112, 344}$	0,9	0,1	— 13,2	— 25,1
Configurations	Poids (c) avant C. M.		Poids (c) après C. M.	
Triplets $^3B_u$				
$E_1^{23}$	71		84,5	
$E_1^{14}$	24,2		8,7	
$E_2^{1233}$	0,7		5,4	
$E_2^{2234}$	2,2		1,2	
$E_2^{1134}$	0		0	
$E_2^{1244}$	0		0	
$E_3^{122, 334}$	1,3		0	
$E_3^{112, 344}$	0,6		0	
(a) C. M. : correction de Moffitt.				
(b) I. C. : interaction de configurations. Toutes les énergies sont en eV à $4W_{2p}$ près				
(c) Poids calculés par la formule de Brillouin.				

$Q_l$  représente le vecteur moment de transition entre deux états  $\psi_A$  et  $\psi_B$ , soit  $\vec{Q}_{AB}$  ce moment :

$$(59) \quad \vec{Q}_{AB} = \int \psi_A \sum_{\mu} \vec{p}_{\mu} \psi_B,$$

la sommation portant sur tous les électrons  $\mu$  ; on trouve :

$$Q_{AB}^2 = 2,1722 \quad \nu(N \rightarrow V_1) = 5,7 \text{ eV} \\ = 45\,985 \text{ cm}^{-1}$$

et :

$$(60) \quad f_1 = 1,085 \cdot 10^{-5} \nu Q_{AB}^2 = 1,08.$$

Si l'on passe par l'intermédiaire de l'opérateur vitesse dipolaire, l'intensité de la transition  $f_{\nu}$  est donnée par <sup>(80)</sup> :

$$(61) \quad f_{\nu} = \frac{1}{\nu} \cdot 1,463 \cdot 10^5 Q^2(\nu)$$

( $\nu$  en  $\text{cm}^{-1}$ ,  $Q(\nu)$  en u. a.), avec :

$$(62) \quad Q(\nu) = \int \psi_A^* \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \psi_B d\tau.$$

On trouve :

$$(63) \quad \begin{cases} Q^2(\nu) = 0,1980 \\ f_{\nu} = \frac{1,463}{45\,985} 10^5 Q^2(\nu) = 0,63. \end{cases}$$

Le tableau XIII permet de comparer les valeurs de  $f_l$  et  $f_{\nu}$  obtenues après correction de Moffitt avec celles obtenues précédemment (méthode S. C. F. et méthode S. C. F. avec interaction de configuration).

TABLEAU XIII

Intensité de la transition  $N \rightarrow V_1$ .

	$f_l$	$f_{\nu}$
S. C. F. . . . .	1,42	0,38
S. C. F.-I. C. . . . .	0,82	0,47
S. C. F.-I. C. avec C. M. . . . .	1,08	0,63

<sup>(80)</sup> H. SHULL, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1095.

Toutes ces valeurs ont été obtenues avec la valeur de la fréquence  $\nu$  théorique. La valeur expérimentale étant  $f_{\text{exp}} = 0,53$  <sup>(79)</sup>, on constate que les valeurs obtenues après correction de Moffitt sont loin d'être satisfaisantes ; l'opérateur vitesse dipolaire conduit dans les trois cas à une meilleure valeur que l'opérateur longueur, ce que l'on peut également constater dans le cas de l'éthylène : dans cette molécule, calculée avec correction de Moffitt, le rapport  $f_v/f_l$  est égal à 0,6. On est encore loin de la concordance entre  $f_v$  et  $f_l$ , ce qui indique que les fonctions d'onde obtenues par ces différentes méthodes sont loin d'être dans tout l'espace les fonctions d'onde exactes du problème.

*Calcul des charges électroniques.* — Les charges électroniques, après correction de Moffitt et interaction des configurations, ont été calculées dans l'état fondamental  $^1A_g$  par la formule <sup>(81)</sup> :

$$(64) \quad q_r = \sum_P \gamma_P^2 q_r^P + \sum_{P \neq Q} \gamma_P \gamma_Q q_r^{PQ}$$

où  $\gamma_P$  et  $\gamma_Q$  désignent les coefficients de chaque configuration P et Q,  $q_r$  la charge de l'atome  $r$  dans la configuration P :

$$(65) \quad q_r^P = \sum_r c_{ir}^2 + \sum_i \sum_{s \neq r} c_{ir} c_{is} S_{rs},$$

et  $q_r^{PQ}$  est le coefficient de  $\vec{\rho}_r$  dans le développement de l'expression du moment de transition de la configuration P à la configuration Q :

$$(66) \quad q_r^{PQ} = c_r d_r + \sum_{s \neq r} \frac{c_r d_s + c_s d_r}{2} S_{rs},$$

$c$  et  $d$  représentant les coefficients respectivement dans P et Q de l'orbitale qui change quand on passe de la configuration P à la configuration Q. Il n'y a de  $q_r^{QP}$  que si les configurations P et Q ne diffèrent que par une orbitale.

On obtient :

$$\begin{aligned} q_A &= 0,9684 - 0,0308 = 0,9376 \\ q_B &= 1,0312 + 0,0308 = 1,0620. \end{aligned}$$

Si on compare ces valeurs à celles obtenues avec les orbitales S. C. F., puis avec interaction de configuration (tableau XIV), on constate que la polarité est très augmentée après correction de Moffitt et interaction des configurations.

Cette exagération de la polarité semble être une caractéristique générale de la méthode de Moffitt et son défaut essentiel.

<sup>(81)</sup> R. DAUDEL et A. LAFORGUE, *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **233**, 623.

TABLEAU XIV

Charges.

	S. C. F.	S. C. F.-I. C.	S. C. F. avec C. M. + I. C.
$q_A$	0,975	0,986	0,938
$q_B$	1,025	1,014	1,062

Il est probable que ce défaut provient du fait que cette méthode néglige une partie de la répulsion électronique, de la « corrélation » entre les électrons, comme tous les procédés qui permettent à deux électrons couplés d'occuper la même orbitale <sup>(82)</sup>. Malheureusement, l'introduction d'une correction supplémentaire de corrélation, bien que faisable, rend les calculs très lourds et n'est pratiquement pas maniable pour une molécule polyatomique qui ne présente pas une symétrie très élevée.

### Conclusion.

En conclusion, on constate que le calcul perfectionné de la structure moléculaire, après avoir suscité de grands espoirs, surtout avec l'avènement des machines électroniques, est décevant dans la mesure où il nécessite malgré tout l'introduction de correctifs empiriques ou d'hypothèses simplificatrices tout en s'alourdissant considérablement dès que la molécule se complique tant soit peu. C'est pourquoi, parallèlement aux recherches pour améliorer constamment les méthodes de calcul perfectionnées, ces dernières années ont vu se développer quelques procédés *semi-empiriques* dont le principe est d'insérer dans un cadre simplifié les principes essentiels des méthodes perfectionnées éprouvées, en introduisant dans le calcul des paramètres que l'on peut ajuster au mieux en calculant les propriétés connues de molécules simples, et d'appliquer ensuite le procédé ainsi déterminé à des molécules plus complexes. La principale et la plus fructueuse de ces méthodes de travail est l'approximation dite de Pariser et Parr <sup>(55)</sup> qui est fondamentalement de même principe que la méthode de Moffitt et en conserve les avantages dans le domaine spectroscopique, tout en évitant l'erreur sur les charges et en ayant le gros avantage d'être applicable à des molécules très grandes.

Nous verrons au chapitre suivant une application de ce procédé au calcul de la structure du rétinène.

<sup>(82)</sup> A. C. HURLEY, *Proc. Phys. Soc.*, 1956, A 69, 49.



## CHAPITRE III

**Étude de la structure électronique  
des isomères géométriques du rétinène  
en relation avec le problème des pigments visuels.**

**Le rétinène et les pigments visuels.**

Le phénomène de la vision dont on ignore le mécanisme exact est initié par l'action de la lumière sur les bâtonnets et les cônes de la rétine. Ces éléments contiennent des pigments photosensibles qui sont des chromoprotéines mettant en jeu la combinaison d'une protéine, l'*opsine*, et d'une molécule à chaîne polyéthylénique qui peut être soit le rétinène<sub>1</sub>, soit le rétinène<sub>2</sub> (fig. 3) selon le pigment considéré. On connaît actuellement quatre pigments de cette sorte qui diffèrent par le rétinène mis en jeu et par la protéine. Selon que le pigment se trouve dans les cônes ou les bâtonnets, il met en jeu une *opsine* différente et chaque *opsine* pouvant être liée soit au rétinène<sub>1</sub>, soit au rétinène<sub>2</sub>, on trouve dans la nature quatre pigments visuels. Le plus étudié expérimentalement de ces pigments est la *rhodopsine* qui met en jeu la scotopsine ou protéine des bâtonnets et le rétinène<sub>1</sub>, et qui est le « pourpre rétinien » des vertébrés terrestres et marins ainsi que des céphalopodes <sup>(83)</sup> <sup>(84)</sup>.

L'élucidation de la structure de la rhodopsine et du mécanisme d'action de la lumière sur ce pigment est étroitement liée au fait <sup>(84)</sup> que, comme toutes les molécules éthyléniques, le rétinène peut exister sous plusieurs formes différentes. En effet, on sait qu'un éthylène substitué  $R_1CH = CHR_2$  peut exister sous deux formes appelées *trans* ou *cis* selon que  $R_1$  et  $R_2$  se trouvent de part et d'autre ou de même côté de la double liaison.

Quand une molécule possède plusieurs doubles liaisons, le nombre de tels isomères croît rapidement. Dans une molécule comme le rétinène, les liaisons autour desquelles peut avoir lieu l'isomérisation sont les liaisons 9-10, 11-12 et 13-14 (la rotation autour de la liaison 7-8 est exclue à cause de l'encombrement dû au groupe gem-

<sup>(83)</sup> H. J. A. DARTNALL, *The visual pigments*, London, Methuen, 1955 ; R. A. MORTON et G. A. J. PITT, *Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoff*, Vienne, 1957, XIV, 245.

<sup>(84)</sup> G. WALD et R. HUBBARD, *The Enzymes*, 2<sup>th</sup> Ed., Acad. Press, New York and London, 1960, p. 369.

diméthyle en 1). En fait, on a pu isoler six isomères géométriques de cette molécule (voir fig. 5) dont la nomenclature est indiquée dans le tableau XV.

TABLEAU XV

Liaison autour de laquelle se fait l'isomérisation	Notation	Nom <sup>(84)</sup>
—	—	All-trans
9-10	9-cis	iso-a
11-12	11-cis	néo-b
13-14	13-cis	néo-a
9-10, 13-14	9, 13-di-cis	iso-b
11-12, 13-14	11, 13-di-cis	néo-c

On a pu montrer que dans la rhodopsine, le chromophore lié à l'opsine était le rétinène néo-b <sup>(85)</sup>. Lorsque l'on fait agir la lumière sur la rhodopsine, on voit une décoloration progressive (« bleaching ») qui aboutit à la séparation en rétinène + opsine. On a pu montrer que cette photodécomposition passe par des étapes intermédiaires, la lumi- et la méta-rhodopsine, corps dans lesquels le rétinène, *encore lié à l'opsine*, se trouve sous la forme entièrement *trans* (all-trans). Il y a donc au sein du pigment une photo-isomérisation du rétinène de néo-b en all-trans. Dans le produit final de photodécomposition, la liaison rétinène-opsine se casse et l'on obtient de l'opsine et du rétinène all-trans. A partir de ces derniers, il se produit, dans le phénomène de la vision, une régénération de la rhodopsine qui a lieu dans l'obscurité.

On a essayé de reproduire par synthèse cette régénération de la rhodopsine et on a constaté qu'il était impossible de régénérer de la rhodopsine à partir du rétinène all-trans. Pour aboutir à cette rhodopsine, il fallait d'abord isomériser le rétinène all-trans en néo-b <sup>(86)</sup>, après quoi il se liait à l'opsine sous certaines conditions.

Mais par isomérisation du rétinène all-trans, on obtient non seulement du néo-b mais un mélange des différents isomères précédemment définis.

Parmi ces isomères, un seul, l'iso-a rétinène, est capable de se lier à l'opsine pour former un pigment, l'iso-rhodopsine, dont les propriétés sont très voisines de celles de la rhodopsine, mais qui n'a

<sup>(85)</sup> W. OROSHNIK, P. K. BROWN, R. HUBBARD et G. WALD, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1956, **42**, 578.

<sup>(86)</sup> R. HUBBARD, *J. Gen. Phys.*, 1955-1956, **39**, 935.

jamais été trouvé dans la nature. Aucun des trois autres isomères ne peut entrer en combinaison avec l'opsine <sup>(87)</sup>.

Nous classerons donc ces isomères en deux catégories, les isomères que nous appellerons *actifs*, c'est-à-dire pouvant se combiner ou exister en combinaison avec l'opsine, *néo-b*, *iso-a* et *all-trans*, et les isomères *inactifs*, c'est-à-dire ne se combinant pas avec l'opsine, *néo-a*, *néo-c* et *iso-b*.

Il est possible que cette étroite stéréospécificité de la liaison du rétinène à l'opsine ne mette en jeu que les exigences purement géométriques de la protéine pour son attachement au chromophore. Toutefois, il nous a semblé intéressant de rechercher s'il existait entre les différents isomères des différences de structure électronique qui pourraient éventuellement intervenir dans leur comportement vis-à-vis de l'opsine.

### La méthode de calcul.

Pour cette étude, nous avons adopté le procédé de Pariser et Parr <sup>(55)</sup> introduit dans un schéma self-consistant, procédé qui, comme nous l'avons vu à la fin du précédent chapitre, joint aux avantages de la méthode des atomes dans les molécules celui d'une maniabilité relative et n'en présente pas les inconvénients. Son principe est le suivant :

Seuls les électrons  $\pi$  sont considérés, dans le champ d'un squelette moléculaire conforme à la géométrie de la molécule.

L'équation générale de la méthode self-consistante :

$$L_{pq} - ES_{pq} = 0$$

est résolue par itérations successives après avoir été simplifiée et améliorée de la façon suivante :

La correction de Moffitt est introduite en adoptant pour les intégrales monocentriques ( $pp$ ,  $pp$ ) la valeur empirique  $I - A$  au lieu de la valeur trop grande donnée par les fonctions de Slater.

Les intégrales ( $pp$ ,  $qq$ ) sont modifiées pour les petites distances de manière à ce que la courbe ( $pp$ ,  $qq$ ) =  $f(r)$  coupe l'axe des ordonnées au point ( $pp$ ,  $pp$ ) =  $I - A$ .

Le recouvrement différentiel  $\chi_p\chi_q$  est supposé nul. Ceci permet d'annuler un grand nombre de termes dans les équations.

Enfin, les intégrales de squelette,  $I_{pq}$ , définies au chapitre I<sup>er</sup>, sont supposées nulles pour les atomes non adjacents et posées égales à un paramètre empirique  $\beta_{pq}$  pour les atomes adjacents ;  $\beta_{pq}$  dépendra

<sup>(87)</sup> R. HUBBARD et G. WALD, *J. Gen. Phys.*, 1952, **36**, 269.

du type et de la longueur de la liaison  $pq$  ainsi que des atomes  $p$  et  $q$ , mais ne dépendra pas des liaisons et des atomes voisins, et pourra donc être transporté d'une molécule à l'autre. Ces intégrales de résonance  $\beta_{pq}$  sont considérées comme des quantités empiriques de base et sont déterminées par Pariser et Parr de façon à obtenir la valeur expérimentale de l'état excité singulet le plus bas dans des molécules simples.

De plus, les intégrales  $I_{pp}$  sont données par l'expression <sup>(88)</sup> :

$$(67) \quad \alpha_p = U_{pp} - \sum_{q \neq p} (pp, qq)$$

où  $U_{pp}$  est une caractéristique de l'atome  $p$ , en général déterminé de manière à fournir des potentiels d'ionisation satisfaisants pour des molécules simples.

L'introduction de ces données empiriques ne doit pas jeter de discrédit sur les résultats de la méthode. En effet, son but n'est pas le calcul *a priori* de la structure d'une molécule, mais l'étude comparative d'une série de substances apparentées, généralement homologues supérieurs d'une série dont les premiers termes ont servi à déterminer les paramètres de base. Elle est particulièrement adaptée au problème qui nous intéresse ici.

En ce qui concerne les intégrales  $(pp, pp)$ , nous avons utilisé les valeurs déterminées par Sidman <sup>(88)</sup> dans son étude du groupe carbonyle pour l'intégrale coulombienne centrée sur l'oxygène, ainsi que celle qu'il donne pour le carbone par raison d'homogénéité (10,842 eV).

Pour les intégrales  $(pp, qq)$ , nous avons utilisé les fonctions de Sidman jusqu'à  $r = 5 \text{ \AA}$ . Pour  $r > 5 \text{ \AA}$ , il est nécessaire d'utiliser la formule complète donnée par l'approximation des sphères uniformément chargées sans simplification <sup>(55)</sup>. Les  $\beta_{pq}$  ont été calculés par l'équation corrigée de Pariser et Parr :

$$(68) \quad \beta(r) = -2.518e^{-5,007r} \text{ eV.}$$

Pour la liaison C = O, nous avons adopté comme Sidman la valeur — 3,00 eV proposée par Parr et Parks <sup>(89)</sup> dans leur calcul du formaldéhyde HCHO.

Pour les  $U_{pp}$ , nous avons adopté les valeurs  $U_{cc} = -9,50 \text{ eV}$  et  $U_{oo} = -13,0 \text{ eV}$  déterminées <sup>(88)</sup> de façon à reproduire les potentiels d'ionisation d'électron  $\pi$  de l'éthylène et du formaldéhyde.

Enfin, pour effectuer le calcul, il est nécessaire soit de connaître, soit d'évaluer les distances interatomiques.

<sup>(88)</sup> J. W. SIDMAN, *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 429.

<sup>(89)</sup> J. M. PARKS, *Ph. D. Thesis*, Carnegie Institute of Technology, 1956.

Nous avons supposé que la liaison double 5-6 du rétinène est *trans* par rapport à la chaîne latérale (configuration *s-trans* de la liaison simple 6-7). Les auteurs l'écrivent indifféremment *cis* ou *trans*, et il semble que personne n'ait cherché à déterminer cette configuration. Nous nous sommes toutefois basée, pour adopter cette configuration *trans*, sur les travaux de E. L. Eichhorn et C. H. MacGillavry <sup>(90)</sup> qui ont étudié la structure cristalline de l'acide  $\beta$ -ionylidène crotonique (fig. 4) dont l'isomère *trans* a des propriétés analogues à celles de la vitamine A. D'autre part, dans la synthèse de la vitamine A par Arens et Van Dorp <sup>(91)</sup>, c'est cet isomère all-*trans* de l'acide  $\beta$ -ionylidène crotonique qui conduit à la vitamine A. Il y a donc une forte probabilité pour que la structure géométrique de cet acide soit analogue ou tout au moins très voisine de celle de la vitamine A, et donc du rétinène. L'analyse cristallographique de Eichhorn et MacGillavry donne les longueurs des liaisons ainsi que les angles. On constate que la chaîne s'étire au voisinage du cycle, ce qui est dû probablement à l'empêchement stérique provoqué par les deux groupements méthyles en 1. Sur la chaîne éthylénique, nous avons adopté une moyenne de leurs valeurs qui sont très voisines les unes des autres, soit :

$$\begin{array}{ll} 1,47 \text{ \AA} & \text{pour les liaisons simples} \\ 1,34 \text{ \AA} & \text{» doubles,} \end{array}$$

et au voisinage du cycle :

$$\begin{array}{lll} \text{liaison 5} = 6. & . & . & 1,33 \text{ \AA} \\ \text{» } 6 - 7. & . & . & 1,50 \text{ \AA} \\ \text{» } 7 = 8. & . & . & 1,31 \text{ \AA} \end{array}$$

avec l'angle en 7 égal à  $130^\circ$ . Ces valeurs au voisinage du cycle sont celles que donne l'analyse cristallographique.

Pour les angles autres que 7, nous avons adopté la moyenne de  $120^\circ$  dont en réalité ils ne s'écartent que très faiblement.

Pour la distance  $C = O$ , l'analyse donne  $1,24 \text{ \AA}$ . Mais c'est ici un acide ; quand on passe d'un acide à un aldéhyde, la liaison  $C = O$  diminue légèrement et on trouve en moyenne une distance de  $1,22 \text{ \AA}$  <sup>(92)</sup>, valeur que nous avons adoptée.

L'analyse cristallographique a montré un phénomène assez surprenant : la liaison  $C = O$  dans cet acide  $\beta$ -ionylidène crotonique est en position *cis* par rapport à la chaîne conjuguée. Nous avons toutefois adopté dans le rétinène une position *trans* de cette double liai-

<sup>(90)</sup> E. L. EICHORN et C. H. MACGILLAVRY, *Acta Cristal.*, 1959, **12**, 872.

<sup>(91)</sup> J. F. ARENS et D. A. VAN DORP, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1946, **65**, 338.

<sup>(92)</sup> *Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions*, London, The Chemical Soc. Burlington House W. A., 1958.



son C = O en raison de l'empêchement stérique que doit probablement provoquer le groupe méthyle en 13, empêchement qui ne peut exister dans l'acide crotonique ci-dessus étudié.

Nous n'avons pas tenu compte des groupements méthyles placés sur la chaîne conjuguée, en raison des difficultés techniques que cela introduisait dans la manipulation des calculs, ce qui se justifie par le fait que nous n'étudions que les différences entre ces isomères qui portent tous les mêmes substituants. Le calcul self-consistant a été effectué sur machine électronique par la méthode de MacWeeny <sup>(93)</sup>.

### Résultats.

On trouvera sur la figure 5 les diagrammes moléculaires donnant les charges et les indices de liaison.

On constate que la répartition des indices de liaison est pratiquement la même dans tous les isomères.

D'autre part, il est intéressant de constater que la liaison « double » qui possède le plus petit indice est la liaison 11-12. Or, comme il a été récemment démontré <sup>(94)</sup>, il existe un parallélisme entre la grandeur des indices de liaison et les énergies d'activation pour l'isomérisation autour de ces liaisons. Notre résultat semble donc indiquer que l'isomère 11-*cis* devrait être plus facile à former à partir du all-*trans* que n'importe lequel des autres isomères. Or, c'est effectivement ce que l'expérience confirme <sup>(95)</sup> malgré le fait que l'isomère 11-*cis* ait été considéré pendant très longtemps comme improbable à cause de l'interférence qu'il mettrait en jeu entre le méthyle en 13 et l'hydrogène en position 10. Une labilité intrinsèque de la liaison 11-12 contribuerait à expliquer que l'isomérisation se fasse, malgré tout, facilement.

En ce qui concerne les charges, comme on pouvait s'y attendre, les différences entre les isomères sont faibles. Toutefois, un phénomène curieux mérite d'être souligné : alors que les trois isomères inactifs vis-à-vis de l'opsine (néo-*a*, néo-*c*, et iso-*b*) présentent, comme on peut s'y attendre dans une chaîne polyéthylénique de ce type, une alternance régulière des charges nettes positives et négatives sur les atomes de carbone, au contraire dans les trois isomères actifs cette alternance est rompue par le sommet 12 qui est chargé positivement, de sorte que l'on a en 11, 12 et 13 trois sommets consécutifs positivement chargés.

---

<sup>(93)</sup> MACWEENY, *Proc. Roy. Soc.*, 1956, A 237, 355 ; M. HULIN, Dipl. d'Études Sup. Fac. des Sc. de l'Univ. de Paris, 2<sup>e</sup> thèse, 1958.

<sup>(94)</sup> A. et B. PULLMAN, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* (sous presse).

<sup>(95)</sup> R. HUBBARD, *J. A. C. S.*, 1956, 78, 4662.

En ce qui concerne les charges sur l'oxygène terminal, on constate qu'elles sont les mêmes pour tous les isomères. Or, il semble bien établi expérimentalement <sup>(96)</sup> que la liaison principale qui s'établit entre le rétinène et l'opsine fait intervenir l'oxygène du groupe aldéhyde, lequel se condenserait avec un groupe aminé de la protéine pour former une base de Schiff.

Comme les atomes terminaux des différents isomères ne se différencient pas au point de vue de leurs charges, il nous a paru intéressant de calculer une autre caractéristique de ces atomes, à savoir le potentiel d'ionisation de leur doublet libre qui est donné par la formule <sup>(97)</sup> :

$$(69) \quad I_d = C^{te} + \sum_{p \neq d} Q_p(dd, pp)$$

$Q_p$  : charge nette en électrons  $\pi$  de l'atome  $p$ ,

$(dd, pp)$  : intégrale coulombienne entre l'électron  $d$  du doublet et l'électron  $\pi$  de l'atome  $p$  (On a sensiblement  $(dd, pp) = (qq, pp)$ ).

La première colonne du tableau XVI donne les valeurs de  $\sum_p Q_p(dd, pp)$  en eV (la constante étant positive,  $I_d$  varie en sens inverse de cette somme).

TABLEAU XVI

*Énergies (en eV) de l'orbitale du doublet libre,  
de la plus haute orbitale occupée  
et de la plus basse libre des électrons  $\pi$ .*

	$\sum_p Q_p(dd, pp)$	p. h. o. o.	p. b. o. l.
Alla-trans	— 1,02	— 9,40	0,90
néo-b	— 1,02	— 9,40	0,90
iso-a	— 1,02	— 9,40	0,90
néo-a	— 1,04	— 9,43	0,88
néo-c	— 1,04	— 9,43	0,88
iso-b	— 1,04	— 9,43	0,88

Il est intéressant de constater qu'ici encore, les trois isomères actifs se différencient légèrement des trois isomères inactifs, le doublet libre de leur atome terminal étant légèrement moins ionisable.

<sup>(96)</sup> G. A. J. PITT, F. D. COLLINS, R. A. MORTON et P. STOK, *Biochem. Journ.*, 1955, **59**, 122.

<sup>(97)</sup> T. NAKAJIMA et A. PULLMAN, *J. Chim. Phys.*, 1958, **55**, 793.

Les colonnes 2 et 3 rassemblent les énergies de la plus haute orbitale occupée et celle de la plus basse orbitale libre des différents isomères telles que les donne le calcul S. C. F. simplifié par le procédé de Pariser et Parr. Ici encore, il y a une séparation faible mais nette en isomères inactifs et isomères actifs, ces derniers possédant une p. h. o. o. et une p. b. o. l. plus élevées que les premiers, ce qui indiquerait un pouvoir donneur d'électrons plus grand pour les substances actives que pour les inactives et en revanche un moins grand pouvoir accepteur <sup>(98)</sup>.

Enfin, le calcul ne permet de déceler aucune différence entre les isomères qui se lient à l'opsine ou qui peuvent exister en combinaison avec l'opsine.

### Conclusion.

En résumé, l'ensemble de ces résultats fait apparaître une division assez curieusement générale pour être peut-être significative entre isomères actifs et inactifs du rétinène vis-à-vis de l'opsine :

D'une part, l'apparition d'une zone positivement chargée autour du carbone 12 dans les substances actives est peut-être en relation avec la possibilité de liaison à l'opsine le long de la chaîne hydrocarbonée. En effet, selon les conceptions de Kropf et Hubbard <sup>(99)</sup>, la liaison du rétinène à la protéine mettrait en jeu non seulement l'atome terminal de la chaîne polyéthylénique mais également un ou plusieurs autres points d'attache, ce qui est mis en évidence par le fait que la décomposition du pigment en rétinène + opsine s'accompagne de la libération de deux ou trois groupes SH<sup>-</sup> et d'un groupe basique sur la protéine.

D'autre part, la similitude électronique des isomères actifs n'est pas en désaccord avec le point de vue de Hubbard et Kropf <sup>(100)</sup>, selon lequel la différence entre la rhodopsine et la lumirhodopsine met en jeu uniquement l'isomérisation du chromophore de néo-b en all-trans, la transformation ultérieure de lumi- en métarhodopsine étant le reflet d'un changement de configuration de l'opsine.

Enfin, la labilité relative indiquée par nos calculs pour la liaison 11-12 semble contribuer à expliquer l'existence dans les pigments visuels d'un isomère stériquement empêché.

<sup>(98)</sup> B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 1959, **45**, 136.

<sup>(99)</sup> A. KROPF et R. HUBBARD, *Ann. New York Acad. Sci.*, 1958, **74**, 266.

<sup>(100)</sup> R. HUBBARD et A. KROPF, *Ann. New York Acad. Sci.*, 1959, **81**, 388.

## CONCLUSIONS

A la fin de ce travail, il est intéressant de faire le point sur les méthodes mises en œuvre et de juger de leur apport à une amélioration de la connaissance des structures électroniques de certains hydrocarbures éthyléniques.

La méthode fondamentale appliquée dans tout ce travail est celle du champ moléculaire self-consistant. Bien qu'elle présente dans l'ensemble une amélioration sur la méthode L. C. A. O. classique, elle n'est pas entièrement satisfaisante, et nous avons cherché à la perfectionner par rapport à ce qui avait été fait jusqu'ici.

Dans la première partie qui concerne la molécule d'éthylène, nous avons cherché à améliorer les résultats obtenus antérieurement en tenant compte de l'interaction entre tous les électrons, en supposant toutefois que les orbitales moléculaires de la couche la plus interne ne contenait que les orbitales atomiques  $1s$  des carbones.

Nous sommes partie des orbitales atomiques de Slater, et après orthogonalisation des orbitales  $2s$  du carbone, nous avons calculé les intégrales de recouvrement, d'énergie cinétique, d'attraction nucléaire, les intégrales coulombiennes, hybrides et d'échange ; les intégrales mono- et bicentriques ont été calculées au moyen des formules données par Roothaan ou interpolées dans les tables de Kotani ; les intégrales tri- et quadricentriques ont été obtenues par l'approximation de Mulliken et celle de Ruedenberg quand la précédente n'était pas applicable. Les intégrales d'échange entre un carbone et les hydrogènes ont été calculées en utilisant le développement en série de Neumann. L'hypothèse citée plus haut et la symétrie élevée de la molécule à laquelle nous avons appliqué la théorie des groupes nous a permis de scinder l'équation séculaire du  $14^{\circ}$  ordre en plusieurs équations de degré au plus égal à 3.

Dix itérations nous ont conduite à une self-consistance des résultats. Nous avons constaté que l'introduction de tous les électrons abaissait de façon très sensible le premier potentiel d'ionisation ; les orbitales moléculaires se classent de façon satisfaisante par rapport à l'ordre prévu par Mulliken, la plus haute orbitale occupée étant celle correspondant aux électrons d'insaturation.

Il s'est avéré que les grandeurs énergétiques, énergie de polarisation, de dissociation et positions des états triplets étaient très sensibles aux approximations nécessairement introduites dans le calcul des intégrales multicentriques. Par contre, les grandeurs non énergétiques, caractéristiques de l'état fondamental, ont paru peu sensibles à cette source d'erreur. Le calcul du moment dipolaire de la liaison  $CH$ , à partir de la définition des charges ponctuelles présentant même moment polaire qu'un électron, nous a indiqué une polarité  $C-H^+$  avec un moment dont la valeur est en accord sensible avec

la répartition électronique à laquelle nous a, d'autre part, conduite l'analyse de population, malgré l'hypothèse simplificatrice de Mulliken sur la répartition symétrique des populations de recouvrement. L'analyse de population nous a conduite à des résultats intéressants sur les caractères liants ou antiliants de chaque liaison, la force totale de covalence ainsi que sur les transferts de charge, qui indiquent, entre autre, une valeur de promotion  $2s \rightarrow 2p$  correspondant bien à une hybridation  $sp^2$  pratiquement pure. L'étude de l'interaction  $\sigma - \pi$  nous a indiqué une valeur assez faible de celle-ci, toutefois un peu plus importante que celle calculée précédemment par Moser dans une approximation simple.

L'introduction de tous les électrons n'a pas amélioré les valeurs des énergies de transition par rapport à l'approximation des seuls électrons  $\pi$ . Il semble que ce soit la méthode elle-même qui soit en cause du fait que l'on utilise les mêmes orbitales atomiques pour décrire les structures covalentes et ioniques. Au total, si l'introduction de tous les électrons dans un calcul S. C. F. fournit des résultats intéressants et probablement corrects pour la répartition électronique dans l'état fondamental, elle s'avère, en ce qui concerne les grandeurs énergétiques, trop sensible à différentes sources d'erreurs pour que son utilisation généralisée soit conseillable. L'ensemble des résultats indique d'ailleurs que l'on gagne peu par rapport à l'approximation des électrons  $\pi$ .

La correction introduite par Moffitt dans le cadre de la méthode S. C. F., pour tenir compte de l'ionicté, ayant amélioré très nettement les valeurs des transitions de l'éthylène, nous l'avons appliquée à un homologue supérieur de l'éthylène, le butadiène.

Le calcul de ce terme correctif nous a conduit à calculer les matrices de transition entre les fonctions d'onde représentant les formes covalentes et ioniques de la méthode des paires et les fonctions d'onde de la méthode des orbitales moléculaires. Les énergies de transition obtenues montrent une très nette amélioration pour la transition  $N \rightarrow V_1$ , un peu moindre pour  $N \rightarrow V_2$ ; cette dernière transition fut ensuite très améliorée également par un calcul d'interaction configurationnelle. Nous avons ensuite calculé les intensités des transitions spectrales, d'une part à partir de l'opérateur longueur dipolaire, d'autre part à partir de l'opérateur vitesse dipolaire; les valeurs assez différentes que l'on obtient sont dans le même rapport que celui obtenu dans le cas de l'éthylène traité par la même méthode.

Le calcul des charges électroniques montre une augmentation excessive de la polarité par rapport aux méthodes pratiquées antérieurement S. C. F. et S. C. F. avec interaction de configurations. Ce défaut général de la méthode de Moffitt, très probablement dû à la corrélation des électrons de même spin, peut être évité par l'emploi du procédé semi-empirique de Pariser et Parr. Ce dernier a pour base les mêmes principes que la méthode de Moffitt, et tout en étant



satisfaisant dans le domaine spectroscopique, ne présente pas les mêmes inconvénients dans le domaine des charges électroniques ; d'autre part, les simplifications qu'il présente par rapport aux calculs très complexes de la méthode de Moffitt permettent de l'appliquer à de grandes molécules.

L'étude du rétinène et de ses isomères que nous avons faite par cette méthode mettait en jeu un problème d'intérêt biologique. Nous avons cherché à déterminer la structure électronique de six isomères du rétinène et à voir s'il existait entre ces isomères une différence de structure électronique qui puisse être mise en relation avec leur activité ou leur absence d'activité vis-à-vis de l'opsine, protéine des bâtonnets rétinien, phénomène en relation avec le problème de la vision scotopique.

Nous avons obtenu des valeurs pour les indices de liaison qui ne présentent pas de différence sensible entre les six isomères, mais qui présentent une valeur systématiquement plus faible pour la liaison 11-12 autour de laquelle a lieu une isomérisation qu'on a longtemps considérée comme impossible en raison de l'empêchement stérique dû à un groupement méthyle ; la labilisation de cette liaison pourrait donc expliquer cette isomérisation.

Nous avons également calculé le potentiel d'ionisation du doublet libre de l'oxygène terminal ; les valeurs que nous avons obtenues, ainsi que celles des niveaux d'énergie de la plus haute orbitale occupée et de la plus basse orbitale libre, présentent une légère différence entre le groupe des isomères actifs vis-à-vis de l'opsine et le groupe des isomères inactifs, phénomène que l'on peut mettre en relation avec le pouvoir donneur et le pouvoir accepteur d'électrons de ces deux groupes de substances.

Le diagramme des charges présente une alternance régulière des sommets positivement et négativement chargés, sauf dans le cas des trois isomères actifs où l'on trouve trois sommets consécutifs positivement chargés ; on peut peut-être rapprocher ce phénomène de la théorie de Kropf et Hubbard selon laquelle la liaison rétinène-opsine aurait lieu, non seulement sur l'oxygène terminal par l'intermédiaire d'une base de Schiff, mais également en plusieurs points de la chaîne éthylénique.

On voit que la méthode de Pariser et Parr nous a permis de déceler quelques différences dans les structures électroniques des isomères du rétinène, différences qui sont peut-être en rapport avec leurs différences de comportement biologique. Cette méthode qui conserve, malgré ses simplifications, les avantages des méthodes perfectionnées par rapport à la méthode L. C. A. O. classique, a le mérite, grâce à ces simplifications, de permettre aux théories de la Chimie quantique d'étudier de façon plus approfondie les grandes molécules et de contribuer ainsi à l'étude de problèmes biologiques.

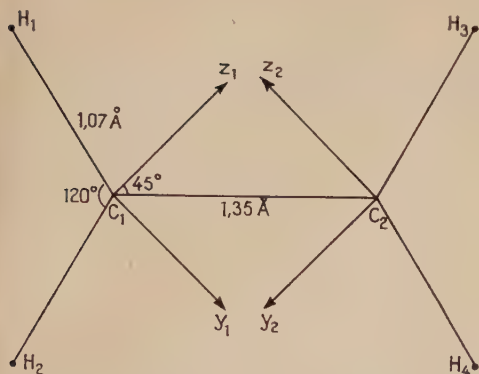


Fig. 1.

Système d'axes adopté.

Les axes  $C_1x_1$ ,  $C_2x_2$  sont perpendiculaires au plan de la molécule.

$C_1x_1y_1z_1$  : trièdre direct ;  
 $C_2x_2y_2z_2$  : trièdre indirect.

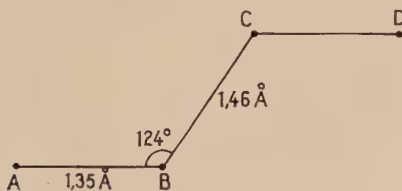
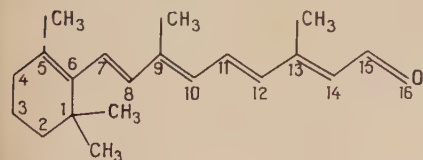
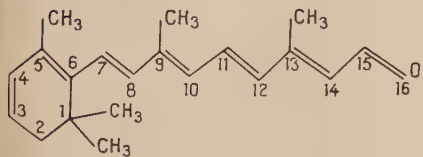


Fig. 2. — Butadiène.



Rétinène-1



Rétinène-2

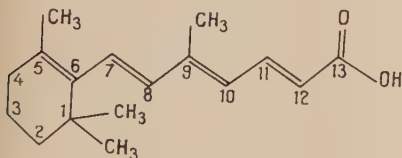
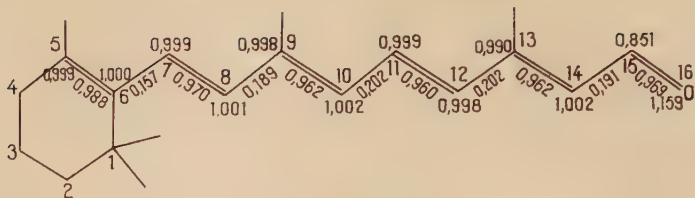
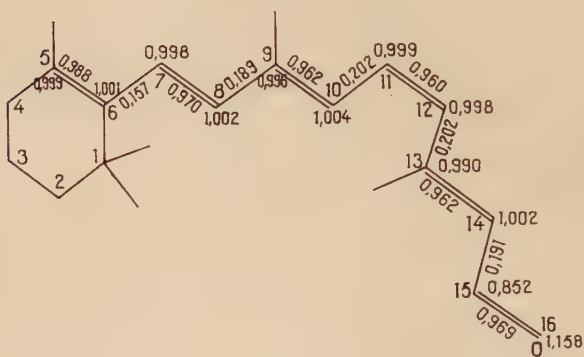
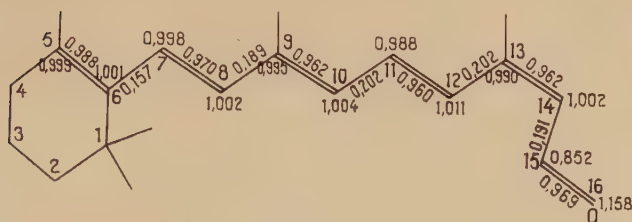
Acide  $\beta$ -ionylidène crotonique.

Fig. 4.

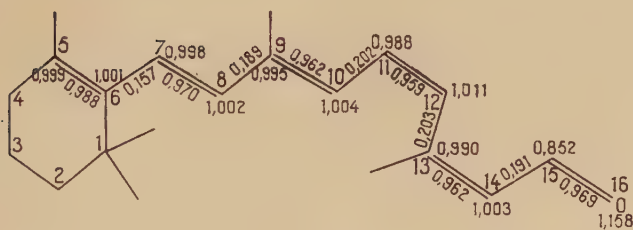
Rétinène all-*trans*.

Rétinène néo-b.

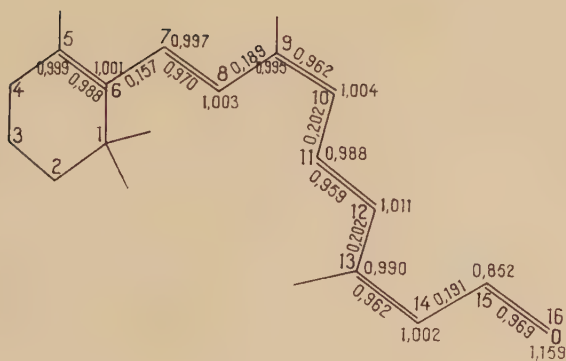
Rétinène iso-*a*.



Rétinène néo-a.



Rétinène néo-c.



Rétinène iso-b.

Fig. 5 (suite).





# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES BORATES DE LITHIUM ET DE SODIUM (\*)

Par ROGER BOUAZIZ

## INTRODUCTION

Le point de départ de ce travail est l'indigence notoire de nos connaissances sur les borates de lithium anhydres ou hydratés. Pour entreprendre des recherches systématiques sur cette famille de sels il importait d'étudier en premier lieu le système binaire :  $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$  et le système ternaire :  $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ . Cela m'a conduit à chercher des rapprochements avec les borates de sodium correspondants et à examiner quelques-uns de ces sels en apparence mieux connus.

Mais avant de présenter les résultats obtenus, il me semble indispensable de passer en revue l'état de nos connaissances sur les borates de lithium et sodium tel qu'il apparaissait quand ce travail fut entrepris. C'est l'objet du *Chapitre premier*. Il n'y est pas fait mention d'un travail récent (Reburn et Gale) qui fut publié aux États-Unis pendant que je poursuivais ces recherches, m'enlevant ainsi la primeur de quelques résultats. Cette publication sera analysée plus loin pour faciliter une comparaison.

Le *Chapitre II* groupe les méthodes expérimentales employées.

Les résultats sont présentés dans les chapitres suivants :

*Chapitre III.* — Le système binaire oxyde de lithium-anhydride borique.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 22 décembre 1961 devant la Commission d'examen.

*Chapitre IV.* — Le système ternaire eau-oxyde de lithium-anhydride borique.

*Chapitre V.* — Les systèmes binaires eau-borate de lithium.

*Chapitre VI.* — Les borates de sodium (monoborate et pentaborate).

## CHAPITRE PREMIER

### Généralités sur les borates de lithium et de sodium.

1. **Nomenclature.** — L'anhydride borique donne avec les oxydes basiques (et plus particulièrement avec les oxydes alcalins et alcalino-terreux) des borates variés, notamment des borates riches en anhydride borique appelés polyborates.

En solution aqueuse l'acide borique se comporte pratiquement comme un monoacide faible. Cependant, dans une liqueur très fortement alcaline, une deuxième acidité peut éventuellement se manifester et conduire à un sel cristallisé (cas du sodium :  $B_2O_3 \cdot 2 Na_2O \cdot 11 H_2O$ ). Si, d'une manière générale, l'hydrolyse interdit presque complètement l'intervention en solution de la deuxième acidité (et *a fortiori* de la troisième) on retrouve par contre des polyborates de degré de condensation important (par exemple :  $5 B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 10 H_2O$ ).

La nomenclature utilisée pour désigner ces borates et notamment les polyborates devrait reposer sur la structure de l'anion. Mais celle-ci n'est pas toujours connue et, quand elle l'est, on observe souvent des variations selon les cas. Citons, par exemple, les monoborates ou métaborates : l'anion en solution diluée renferme un seul atome de bore, mais il en renferme trois dans le cas du sel anhydre de sodium ou de potassium ; avec le sel de calcium il s'agit d'une structure macro-ionique unidimensionnelle.

Les différents systèmes de nomenclature qui ont été proposés font souvent intervenir des structures hypothétiques [notamment Hermans <sup>(1)</sup>, Wiberg <sup>(2)</sup>]. J'ai préféré utiliser un système déjà ancien reposant sur les formules dualistiques. Celles-ci sont d'une écriture facile et immédiatement claire ; elles n'ont pas d'autres prétentions que d'exprimer une composition chimique. J'utiliserai donc l'écriture dualistique et la nomenclature qui en découle. Ainsi le borax qui s'écrit :  $2 B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 10 H_2O$  est appelé diborate de sodium au

<sup>(1)</sup> HERMANS, *Z. anorg. Chem.*, 1925, **142**, 83 et 399.

<sup>(2)</sup> WIBERG, *Z. anorg. Chem.*, 1930, **191**, 43.

lieu de tétraborate ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) comme il est dit fréquemment.

Dans ce système, le préfixe à valeur numérique indique le nombre d'atomes de bore de l'anion par unité de charge de cet ion. Dans le cas des formules suivantes :  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $5 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , on peut éviter les nombres fractionnaires en se rapportant à une charge deux de l'anion et en le précisant par le qualificatif : dibasique (d'où respectivement les noms : monoborate dibasique et pentaborate dibasique de sodium).

Il me serait difficile de déguiser le côté critiquable et un peu désuet de cette systématique. Elle m'a paru cependant moins arbitraire que celle qui, par exemple, fait appeler tétraborate le sel :  $2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  et pentaborate :  $5 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ . De toute façon, je n'ai recherché ici qu'un langage clair.

**2. Les borates de lithium.** — Dès 1909, Ribaud <sup>(3)</sup> a présenté une partie du système binaire et fait ainsi apparaître deux borates à fusion congruente : le monoborate  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$  et le diborate  $2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ . On peut citer aussi une publication de Mazzetti et de Carli <sup>(4)</sup>, mais la technique utilisée par ces auteurs est suspecte.

Dukelski <sup>(5)</sup>, en 1907, a tracé l'isotherme  $30^\circ$  du système ternaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ . Deux sels cristallisés sont ainsi mis en évidence : un monoborate  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  et un pentaborate  $5 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . L'isotherme laisse entrevoir l'existence d'un diborate mais cette phase n'a pas cristallisé.

*Le monoborate de lithium :  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ .* — Il se présente quand il est anhydre, sous la forme de plaquettes tricliniques <sup>(6)</sup> et fond à  $840^\circ$  <sup>(3)</sup> ou  $845^\circ$  <sup>(7)</sup> et <sup>(8)</sup>. Il peut être également préparé en milieu alcoolique <sup>(9)</sup> et <sup>(10)</sup>.

Utilisé comme milieu cryoscopique à l'état fondu <sup>(11)</sup>, le monoborate ne semble pas avoir été étudié au point de vue de sa structure et l'Index A. S. T. M <sup>(12)</sup> ne donne pas son diagramme de poudres.

<sup>(3)</sup> RIBAUD, *Courbes de fusion des borates de lithium*, Paris, 1909.

<sup>(4)</sup> MAZZETTI et DE CARLI, *Gazz. Chim. ital.*, 1926, **56**, n° 1, 22.

<sup>(5)</sup> DUKELSKI, *Z. anorg. Chem.*, 1907, **54**, 45.

<sup>(6)</sup> LE CHATELIER, *C. R.*, 1897, **124**, 1092.

<sup>(7)</sup> VAN KLOOSTER, *Z. anorg. Chem.*, 1911, **69**, 147.

<sup>(8)</sup> JÄGER, *Z. anorg. Chem.*, 1917, **101**, 179.

<sup>(9)</sup> REISCHLE, *Z. anorg. Chem.*, 1893, **4**, 172.

<sup>(9 bis)</sup> MENZEL, *Z. anorg. Chem.*, 1927, **166**, 63.

<sup>(10)</sup> ANDRÈS, *Thèse Strasbourg*, 1931.

<sup>(11)</sup> ZARZYCKI, *Thèse Paris*, 1952.

<sup>(12)</sup> *X-Ray Diffraction Data Cards* publié par Joint Committee on Chemical Analysis, Copyright by Am. Soc. Testings Materials.

Le seul hydrate défini  $B_2O_3 \cdot Li_2O \cdot 16 H_2O$  est une phase cristalline du système ternaire  $H_2O - Li_2O - B_2O_3$  <sup>(5)</sup>. Les cristaux décrits par Termier <sup>(13)</sup> auraient une fusion congruente à  $47^\circ$  [<sup>(6)</sup> et <sup>(14)</sup>].

Reischle <sup>(9)</sup> indique le départ facile de 14 mol. d'eau dès  $110^\circ$  [12 mol. seulement selon Menzel <sup>(9 bis)</sup>] ; la déshydratation n'est complète qu'à  $160^\circ$ .

*Le diborate de lithium* :  $2 B_2O_3 \cdot Li_2O$ . — Anhydre, il constitue une phase solide à fusion congruente ( $900^\circ$ ) du système binaire  $Li_2O - B_2O_3$  établi par Ribaud <sup>(3)</sup>.

En solution dans l'eau il refuse de cristalliser. Dukelski <sup>(5)</sup> décrit un solide amorphe donnant des solutions colloïdales. En précipitant par l'alcool, Filsinger <sup>(15)</sup> obtient aussi une masse amorphe. Andrès <sup>(16)</sup> pense que ce corps est à solubilité non congruente. Enfin, Gode <sup>(16)</sup> obtient un diborate hydraté à 3 mol. d'eau, mais ce produit, une fois déshydraté, aurait un point de fusion à  $850^\circ$ .

*Le triborate de lithium* :  $3 B_2O_3 \cdot Li_2O \cdot 6 H_2O$ . — Ce borate hydraté à 6 mol. d'eau, préparé en milieu alcoolique par Filsinger <sup>(15)</sup>, semble être un mélange de diborate et de pentaborate hydratés.

*Le tétraborate de lithium* :  $4 B_2O_3 \cdot Li_2O$ . — Le Chatelier <sup>(17)</sup> l'a obtenu anhydre par fusion d'un mélange de carbonate de lithium et d'acide borique.

*Le pentaborate de lithium* :  $5 B_2O_3 \cdot Li_2O \cdot 10 H_2O$ . — Cet hydrate constitue une phase solide du système ternaire  $H_2O - Li_2O - B_2O_3$  <sup>(5)</sup> ; il possède une solubilité non congruente à la température ordinaire. Il peut être obtenu vers  $110^\circ$ , par action de l'acide borique sur le chlorure ou le nitrate de lithium dans un courant de vapeur d'eau <sup>(18)</sup>.

**3. Les borates de sodium.** — En 1936, deux travaux distincts, Jenckel <sup>(19)</sup> d'une part, Morey et Merwin <sup>(20)</sup> d'autre part, ont donné le diagramme des équilibres liquide-solide du système binaire  $Na_2O - B_2O_3$ . Quatre borates anhydres apparaissent.

Le système ternaire  $H_2O - Na_2O - B_2O_3$  a été très étudié. Les iso-

<sup>(13)</sup> TERMIER, *Bull. Soc. Minéralogie*, 1897, **20**, 257.

<sup>(14)</sup> ROSENHEIM et REGLIN, *Z. anorg. Chem.*, 1922, **420**, 117.

<sup>(15)</sup> FILSINGER, *Arch. Pharm.*, 1876, **208**, 211.

<sup>(16)</sup> CODE, *Latvijas PSR Zinātnu Akad. Vēstis*, 1949, n° 3 (whole n° 20), 91, 96.

<sup>(17)</sup> LE CHATELIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1899, **21**, 34.

<sup>(18)</sup> ROLLET et ANDRÉS, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 1065.

<sup>(19)</sup> JENCKEL, *Z. anorg. Chem.*, 1936, **227**, 214.

<sup>(20)</sup> MOREY et MERWIN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2249.

thermes  $0^{\circ}$  <sup>(21)</sup>,  $30^{\circ}$  <sup>(22)</sup>,  $45^{\circ}$  <sup>(23)</sup>,  $60^{\circ}$  <sup>(24)</sup> et  $90^{\circ}$  <sup>(25)</sup> montrent l'existence de nombreux borates hydratés.

*Les borates basiques.* — Le monoborate tribasique  $B_2O_3 \cdot 3 Na_2O$  a été signalé par Bloxam <sup>(26)</sup> et plus récemment par Carrière et ses collaborateurs <sup>(27)</sup>.

Le monoborate dibasique  $B_2O_3 \cdot 2 Na_2O$  anhydre a pu être préparé par Morey et Merwin <sup>(28)</sup>. Un hydrate de ce borate  $B_2O_3 \cdot 2 Na_2O \cdot H_2O$  est mis en évidence sur les isothermes  $60^{\circ}$  <sup>(24)</sup> et  $90^{\circ}$  <sup>(25)</sup> du système ternaire  $H_2O - Na_2O - B_2O_3$ .

*Le monoborate de sodium :*  $B_2O_3 \cdot Na_2O$ . — Sous la forme de prismes hexagonaux <sup>(28)</sup>, ce sel anhydre constitue une phase solide à fusion congruente du système binaire  $Na_2O - B_2O_3$  <sup>(20)</sup>. Préparé par fusion ou par déshydratation <sup>(29)</sup>, il fond à  $966^{\circ}$  [<sup>(20)</sup>, <sup>(28)</sup>, <sup>(30)</sup>] ou  $974^{\circ}$  <sup>(19)</sup>. Sa structure a été étudiée <sup>(31)</sup>.

De longues baguettes tricliniques <sup>(32)</sup> cristallisent à partir des solutions aqueuses d'acide borique <sup>(33)</sup> neutralisées par la soude <sup>(34)</sup> pour former l'hydrate  $B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 8 H_2O$ .

Un second hydrate  $B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 4 H_2O$  peut cristalliser à partir des solutions alcalines [<sup>(34)</sup> et <sup>(35)</sup>]. Il s'obtient par déshydratation du précédent à  $54^{\circ}$  <sup>(36)</sup>.

Un troisième hydrate  $B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot H_2O$  apparaîtrait dans les isothermes  $60^{\circ}$  et  $90^{\circ}$  du système ternaire.

Un dernier hydrate  $B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 2 H_2O$  se formerait au cours de la déshydratation thermique <sup>(37)</sup>. La solubilité dans l'eau croît avec la température <sup>(36)</sup>. En solution diluée [<sup>(37)</sup> et <sup>(38)</sup>] et en solution concentrée <sup>(39)</sup>, certains ions ont été mis en évidence.

<sup>(21)</sup> ROSENHEIM et LEYSER, *Z. anorg. Chem.*, 1921, **119**, 12.

<sup>(22)</sup> DUKELSKI, *Z. anorg. Chem.*, 1906, **50**, 38.

<sup>(23)</sup> SGORGI et AMELOTI, *Gazz. Chim. ital.*, 1930, **60**, 468.

<sup>(24)</sup> SGORGI et MECACCI, *Atti Accad. naz. Lincei*, 1915, **24**, 443 ; 1916, **25**, 327 et 445.

<sup>(25)</sup> SGORGI et LOPEZ, *Atti soc. toscana sci. nat.*, 1926, **35**.

<sup>(26)</sup> BLOXAM, *J. Chem. Soc.*, 1859, **12**, 177.

<sup>(27)</sup> CARRIÈRE, GUITER et THUBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 796.

<sup>(28)</sup> VAN KLOOSTER, *Z. anorg. Chem.*, 1911, **69**, 135.

<sup>(29)</sup> MENZEL et SCHULZ, *Z. anorg. Chem.*, 1943, **251**, 167.

<sup>(30)</sup> COLE, SCHOLER et AMBERG, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1935, **18**, 58.

<sup>(31)</sup> FANG, *Z. Krist.*, 1938, **99**, 1.

<sup>(32)</sup> BENEDIKT, *Ber.*, 1874, **7**, 700.

<sup>(33)</sup> CORNEC, *Ann. Chim. Phys.*, 1913 [8], **30**, 130.

<sup>(34)</sup> BERZÉLIUS, *Pogg. Ann.*, 1835, **34**, 566.

<sup>(35)</sup> KRC, *Ann. Chem.*, 1951, **23**, 806.

<sup>(36)</sup> BLASDALE et SLANSKY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 917.

<sup>(37)</sup> MENZEL, *Z. anorg. Chem.*, 1927, **164**, 22.

<sup>(38)</sup> DOUCET et ROLLIN, *C. R.*, 1948, **226**, 1967.

<sup>(39)</sup> CARPENI, *C. R.*, 1949, **228**, 89 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **354**, 19-52 et 1010.



*Le diborate de sodium* :  $2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ . — Anhydre, il constitue une phase solide à fusion congruente du système binaire  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ . Il fond à  $742^{\circ}5$  <sup>(20)</sup>,  $742^{\circ}$  [(<sup>19</sup>) et (<sup>40</sup>)],  $738^{\circ}$  <sup>(41)</sup> ou  $735^{\circ}$  <sup>(39)</sup>. Fondu, il dissout de nombreux composés métalliques <sup>(42)</sup>.

La nature fournit deux hydrates  $2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  appelé *borax* et  $2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  appelé *kernite*. Le premier, connu depuis très longtemps, se présente en prismes monocliniques. Le second, découvert récemment [(<sup>43</sup>) et (<sup>44</sup>)], forme des cristaux orthorhombiques.

*Le triborate de sodium* :  $3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ . — Connu seulement à l'état anhydre sous la forme de trois variétés, il est donné pour un composé à fusion congruente à  $691^{\circ}$  par Ponomareff <sup>(45)</sup> et à  $720^{\circ}$  par Cole <sup>(39)</sup>. En réalité, il se décompose avant de fondre à  $766^{\circ}$  <sup>(20)</sup>. Une autre variété métastable cristallise à partir des verres et fond à  $728^{\circ}$  <sup>(19)</sup>. Une dernière variété <sup>(19)</sup> apparaîtrait en dessous de  $680^{\circ}$ .

Rollet et Andrès <sup>(18)</sup> ont préparé un triborate de sodium par action de l'acide borique sur le nitrate de sodium chauffé dans un courant de vapeur d'eau.

*Le tétraborate de sodium* :  $4 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ . — Préparé par Le Chatelier <sup>(17)</sup>, c'est un composé à fusion congruente qui apparaît dans le système binaire  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ . Deux variétés, l'une stable fond à  $816^{\circ}$  <sup>(20)</sup>,  $820^{\circ}$  <sup>(19)</sup> ou  $858^{\circ}$  <sup>(46)</sup>, l'autre métastable a un point de fusion à  $797^{\circ}$  <sup>(19)</sup> ou  $783^{\circ}$  [(<sup>45</sup>) et (<sup>47</sup>)].

*Le pentaborate de sodium* :  $5 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . — Signalé par Bolley <sup>(48)</sup>, il est mis en évidence par toutes les isothermes du système ternaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ . Sa solubilité est congruente au-dessus de  $+ 2^{\circ}$  <sup>(36)</sup>. Une étude de la solubilité jusqu'à la température d'ébullition de la solution saturée montre une transition à  $100^{\circ}$  [Rollet et Peng <sup>(49)</sup>]; un hydrate à 2 mol. d'eau se forme alors <sup>(49 bis)</sup>.

Le pentaborate anhydre n'est pas connu.

*Le pentaborate dibasique de sodium* :  $5 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . — Ce sel, obtenu par Auger <sup>(50)</sup>, cristallise dans une solution concentrée de borax chauffée à  $120^{\circ}$  en tube scellé.

(<sup>40</sup>) DAY et ALLEN, *Z. physik. Chem.*, 1906, **54**, 10.

(<sup>41</sup>) MENZEL, *Z. anorg. Chem.*, 1935, **224**, 1.

(<sup>42</sup>) BUNSEN, *Liebigs Ann.*, 1866, **138**, 257.

(<sup>43</sup>) GALE, *Eng. Mining J.*, 1926, **123**, 10.

(<sup>44</sup>) SCHALLER, *Ann. Minéralog.*, 1927, **12**, 24.

(<sup>45</sup>) PONOMAREFF, *Z. anorg. Chem.*, 1914, **89**, 388.

(<sup>46</sup>) BURGESS et HOLT, *Proc. Roy. Soc. London*, 1904, **74**, 285.

(<sup>47</sup>) PONOMAREFF, *J. Soc. Glass. Tech.*, 1927, **11**, 39.

(<sup>48</sup>) BOLLEY, *Liebigs Ann.*, 1848, **68**, 122.

(<sup>49</sup>) ROLLET et PENG CHUNG-MING, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **2**, 982.

(<sup>49 bis</sup>) PENG CHUNG-MING, *Thèse (Ing.-Doct.) Paris*, n° 20, 1934.

(<sup>50</sup>) AUGER, *C. R.*, 1925, **180**, 1602.

## CHAPITRE II

**Méthodes expérimentales.**

Reposant sur la loi des phases, deux méthodes de travail ont permis d'atteindre les équilibres solide-liquide : l'investigation à composition globale constante (analyse thermique) et l'investigation à température constante (étude des solutions saturées). Utilisées simultanément, elles ont permis des recoupements dans l'étude des systèmes binaires eau-borate. La thermogravimétrie a, par ailleurs, facilité les recherches en fournissant quelques indications sommaires sur les hydrates des borates. Enfin, l'identification des espèces chimiques a été complétée par l'obtention de leur diagramme de poudres.

**A. — Investigation à composition globale constante.**

4. **Analyse thermique à l'échauffement.** — La méthode de travail utilisée est l'analyse thermique. Cette étude peut être conduite au refroidissement ou bien à l'échauffement.

La seconde façon d'opérer a été mise en œuvre depuis quelques dizaines d'années. Je l'ai préférée pour diverses raisons. Une grande difficulté se présente dans l'étude du système binaire  $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ , c'est la tendance à la formation de verres. L'ensemencement par des germes peut amener la cristallisation ; mais cela suppose l'existence de germes susceptibles d'être introduits et aussi une vitesse de cristallisation suffisamment grande pour permettre l'analyse thermique au refroidissement. Si ces conditions sont réalisées, il reste encore que l'ensemencement dirige la cristallisation et empêche l'apparition éventuelle d'une autre espèce chimique.

Pour ces raisons, il est préférable de s'occuper d'abord de la cristallisation, de la rendre complète, de rechercher le cas échéant l'équilibre stable, puis le système ayant congrûment cristallisé, on le soumet à l'analyse thermique par échauffement.

La première partie de l'opération (la cristallisation) implique des traitements thermiques ou des recuits qui peuvent quelquefois durer plusieurs semaines. On laisse les germes apparaître spontanément. L'obtention préalable d'un verre semble apporter plus rapidement les germes nécessaires, mais la cristallisation ne se développera qu'au-dessus du point de transformation du verre, c'est-à-dire quand le verre (état rigide) est redevenu un liquide en surfusion. Ces techniques se sont révélées fécondes comme l'ont montré les publications de Rol-

let [(<sup>51</sup>) et (<sup>51 bis</sup>)] et des chercheurs qui ont travaillé au laboratoire de Rollet à Alger [Vuillard (<sup>52</sup>) et Potier (<sup>52 bis</sup>)]. Un recuit prolongé, à une température convenablement choisie, permet souvent de substituer un autre équilibre plus stable à celui fourni par la première cristallisation.

La seconde partie de l'opération : l'analyse thermique par échauffement, rend facilement réalisable une vitesse constante dans l'élévation de la température.

**5. Analyse thermique sous la pression atmosphérique.** — Cette technique opératoire est classique ; je n'indiquerai que les difficultés rencontrées ou les particularités de montage.

Dans le cas du système binaire  $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ , le creuset était en platine et le thermocouple en platine-platine 10 p. 100 rhodium ; ce dernier plonge nu dans le mélange étudié. Il n'y a aucune attaque du métal dans la zone comprise entre le monoborate et l'anhydride borique. Par contre, les mélanges plus riches en oxyde basique que le monoborate attaquent le platine et ce d'autant plus que la teneur en  $\text{Li}_2\text{O}$  est plus élevée. J'ai arrêté les mesures quand la vie du creuset ne dépassait pas 5 ou 6 heures. J'ai essayé d'autres matériaux : nickel, aciers inoxydables, alumine ou magnésie frittée, fluorine. Les résultats n'ont pas été meilleurs.

L'analyse thermique a été appliquée aussi à l'étude des systèmes binaires eau-borate ; les températures restant inférieures au point d'ébullition des solutions saturées, un simple thermomètre à mercure a été utilisé.

**6. Analyse thermique sous pression.** — L'analyse thermique en tube ouvert, pour les mélanges eau-borate, est limitée par la température d'ébullition de la solution saturée. Or, à cette température un borate alcalin, en équilibre avec sa solution, est encore hydraté. Entre ce dernier hydrate et le sel anhydre, d'autres composés peuvent exister et leur identification n'est possible qu'avec une étude sous pression.

Les premiers essais ont utilisé un simple tube en verre épais. Une tubulure latérale sert à l'introduction du mélange de composition connue, puis le tube est scellé au chalumeau. Un thermomètre est introduit dans un logement axial. L'ensemble est placé dans un tube d'acier dont le rôle essentiel est de canaliser vers le haut les éclats de

---

(<sup>51</sup>) ROLLET, *C. R.*, 1935, **200**, 1763 et 1936, **202**, 1863.

(<sup>51 bis</sup>) ROLLET et VUILLARD, *C. R.*, 1956, **243**, 383.

(<sup>52</sup>) VUILLARD, *Ann. Chim., Thèse Paris*, n° 3838, 1956.

(<sup>52 bis</sup>) A. POTIER et J. POTIER, *C. R.*, 1956, **242**, 1474.

verre en cas d'explosion. Ce montage simple permet d'atteindre 150° ou 170° ; au-delà, les risques de rupture sont trop grands.

Par la suite, un appareil en acier inoxydable (acier Ugine NS 22/S : Fe = 89 p. 100, Ni = 10 p. 100, Cr = 0,18 p. 100, C = 0,03 p. 100) a largement étendu les possibilités d'investigation <sup>(53)</sup>. La figure 1 donne les dimensions et l'agencement général. Le corps de la bombe a 30 mm de diamètre intérieur pour 42 mm extérieur. L'épaisseur est suffisante pour supporter l'action d'une pression de plusieurs centaines d'atmosphères à la température de 500°. Un renforcement avec deux méplats permet de saisir le corps de la bombe dans un étau. A la partie supérieure, un filetage (pas = 4,5 mm) est réalisé sur une longueur de 20 mm. Un rodage incliné à 45° est usiné avec beaucoup de soins, il correspond à un couvercle muni du tube protège-couple. Ce dernier a une faible section (2,4 mm de diamètre intérieur pour 4,5 mm extérieur). L'extrémité est effilée pour pénétrer facilement dans la masse du mélange mis en œuvre. Le protège-couple est vissé sur le couvercle. Une rondelle de cuivre sert de joint. Un autre joint de cuivre, possédant un profil adapté aux parties coniques du rodage, assure l'étanchéité du couvercle. Un recuit préalable vers 600° donne au joint la malléabilité nécessaire. L'oxyde de cuivre qui s'est formé doit être enlevé par action d'un acide. La fermeture du chapeau doit être énergique. Un col à six pans est actuellement prévu pour remplacer les quatre logements de tenons de la clé de fermeture. Une graisse graphitée évite le grippage du pas de vis.

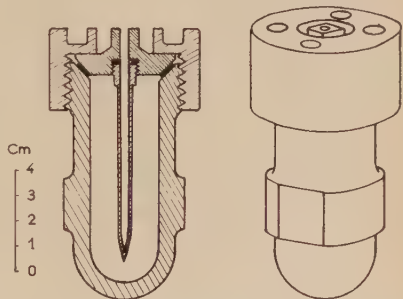


Fig. 1. — Appareil à analyse thermique sous pression.

**Réalisation d'une expérience.** — Le borate humide ou partiellement déshydraté est finement broyé, passé au tamis, puis dosé chimiquement. La poudre obtenue est placée dans un tube de verre ou d'argent. La masse du mélange, comprise entre 25 et 50 g, est notée afin d'établir le graphique de Tanmann. Une feuille mince (0,5 mm) d'amiante enveloppe le tube ; cette précaution facilite, lors de l'ouverture, la sortie du tube contenant l'échantillon. Un thermocouple cuivre-

<sup>(53)</sup> ROLLET et BOUAZIZ, *C. R.*, 1960, **250**, 2578.

constantan, constitué par des fils de 0,4 mm de diamètre, a sa soudure placée au fond du protège-couple. L'enregistrement est réalisé à l'aide d'un speedomax Meci avec une sensibilité de 10  $\mu$ V. Les températures indiquées par le couple, avec ce dispositif, ont été contrôlées en prenant dans la bombe même les points de fusion de composés organiques. Ainsi, la phénacétine a donné 140° et 141° pour 135° et l'anthraquinone 289° pour 285° ; en général, la température lue doit être diminuée de 5°. Les courbes d'échauffement sont les seules utilisables pour l'étude des équilibres solide-liquide. Au refroidissement, aucun accident thermique n'indique une réhydratation.

Il faut noter que lorsque la température s'élève, une partie de l'eau est retranchée, sous forme de vapeur, à l'ensemble des phases condensées : solide et liquide. Cette vapeur occupe l'espace laissé libre. Ce changement de composition du système limité aux phases condensées peut être calculé. Cette correction est nécessaire pour l'établissement du graphique de Tammann. Elle n'intervient d'ailleurs de façon appréciable qu'au-dessus de 200°. Mais vers 400° le décalage sur l'axe des compositions atteint alors 4 ou 5 unités de l'échelle en pourcentage.

Une remarque s'impose ici concernant le principe même de l'analyse thermique sous pression. Dans un système binaire, le diagramme des équilibres liquide-solide est établi en général à pression constante ; les grandeurs variables étant alors la température et la composition chimique. Mais sur les équilibres en phases condensées, l'influence de la pression est faible : le coefficient  $dt/dP$  dépasse rarement la valeur de 0°02 par atmosphère (il est en général assez voisin de 0°01).

Dans le cas de l'analyse thermique en récipient fermé des systèmes contenant l'eau, la pression croît avec la température à peu près comme la pression de vapeur saturante de l'eau, du moins au-dessus de 100°. Vers 400°, température qui représente sensiblement le terme de l'exploration, la pression n'excède pas 230 atmosphères. Il s'ensuit que la discordance, entre les parties du diagramme établies sous la pression atmosphérique et celles établies vers 200 atmosphères, sera de quelques degrés (très probablement moins de 4°). De toute façon, les paliers observés sous pression ne sont connus qu'à 1° ou 2° près. Les diagrammes qui nous occuperont dans ce travail conserveront donc leur signification.

## B. — Investigation à température constante.

7. **Étude sous la pression atmosphérique des solutions saturées.** — Il s'agit d'une méthode de travail appelée couramment mesure de solubilité. Les techniques utilisées sous la pression atmosphérique



sont trop classiques pour faire ici l'objet d'une description même sommaire.

Je me contenterai de signaler quelques précautions qui se sont imposées au cours de ce travail. Il s'agissait d'éviter la carbonatation au contact de l'air de certaines solutions de borates. De plus, dans les systèmes ternaires, l'application de la méthode des « ensembles » <sup>(54)</sup> imposait la nécessité d'un système rigoureusement conservatif pendant les deux jours que dure en général une opération (agitation et décantation).

Le tube laboratoire clos que j'ai utilisé est un tube à essai muni d'un agitateur rotatif. Un joint de mercure classique assure l'étanchéité à l'endroit du passage de l'axe de l'agitateur.

Une autre précaution importante a consisté dans le remplacement du verre par le métal argent (tube laboratoire et agitateur), quand la liqueur était alcaline et que la température dépassait 80° ; quelques échecs m'ont vite convaincu de la nécessité d'abandonner le verre trop attaquable.

L'opacité du dispositif en métal empêche la surveillance de l'opération et notamment celle de la décantation. Pour se protéger contre une possibilité d'entraînement de la phase solide lors du prélèvement de la solution saturée, la pipette de prélèvement a été munie d'un filtre de verre fritté (fig. 2).

Quant aux thermostats, ce furent des thermostats à eau ou des jaquettes à ébullition de liquide comme on en rencontre dans tous les laboratoires. Cependant, une mention particulière sera faite plus loin d'un thermostat à air.

**8. Mesures des solubilités sous pression. Généralités et appareils déjà proposés.** — Dès que l'on dépasse la température d'ébullition normale de la solution saturée, les mesures de solubilités des sels dans l'eau deviennent délicates. Le verre et la silice utilisées habituellement sont rapidement attaqués et résistent mal aux pressions quelquefois importantes qui règnent à l'intérieur de l'appareil. Aussi les chercheurs ont abandonné l'appareillage transparent pour des réalisations métalliques plus résistantes.

Pour passer rapidement en revue l'ensemble des appareils décrits, on peut distinguer les parties suivantes :

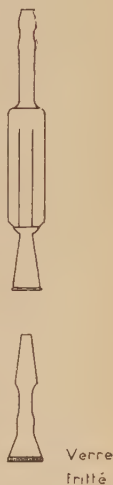


Fig. 2. —  
Appareil  
pour prélè-  
vement.

<sup>(54)</sup> CHRÉTIEN, *Thèse Paris*, 1929 ; *Ann. Chim.*, 1929, **12**, 26.

- 1° le récipient contenant soluté et solvant, adapté à la température du travail (pression intérieure et possibilités de corrosion) ;
- 2° le dispositif d'agitation permettant de réaliser l'équilibre ;
- 3° le dispositif de séparation des phases permettant de recueillir la solution saturée.

Les différents auteurs ont utilisé des aciers inoxydables, des nichromes, ou bien ont protégé l'intérieur d'une bombe d'acier par un métal noble : l'argent <sup>(55)</sup>, <sup>(56)</sup>, ou le platine <sup>(57)</sup>.

Le problème de l'agitation a été traité avec diversité. A part un modèle où l'agitateur rotatif pénètre dans la bombe par des presse-étoupe <sup>(58)</sup>, on a utilisé un mouvement pendulaire [<sup>(59)</sup>, <sup>(60)</sup>, <sup>(61)</sup>, <sup>(62)</sup>, <sup>(63)</sup>, <sup>(64)</sup>] ou la rotation autour d'un axe horizontal <sup>(65)</sup>. On a fait appel aussi à un agitateur magnétique [<sup>(66)</sup>, <sup>(67)</sup>] ou à un vibreur à commande électrique <sup>(68)</sup>. D'une manière générale, ces dispositifs d'agitation laissent à désirer. Ils sont peu efficaces ou alors compliquent l'appareillage.

La séparation de la phase liquide en équilibre et son prélèvement reposent dans la plupart des cas sur une filtration ou sur une aspiration du liquide après décantation. Le matériau devant constituer le filtre soulève des difficultés ; certains chercheurs ont pensé à l'acier inoxydable fritté <sup>(69)</sup>, au carbone <sup>(69)</sup> ou encore à une toile métallique de platine <sup>(55)</sup>.

**9. Appareillage de mesure de solubilité sous pression** — La bombe employée s'apparente au modèle mis au point par Cornec et Krombach <sup>(59)</sup>, qui semble bien être de tous les appareils proposés le plus simple et le plus sûr quant au fonctionnement.

La filtration s'opère par gravité après renversement de la bombe comme dans le dispositif Cornec-Krombach. Par contre, l'agitation a été conçue sur un autre principe.

<sup>(55)</sup> TILDEN et SHENSTONE, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1884, **175**, Pt. 1, 23.

<sup>(56)</sup> OSBORNE, STIMSON et FIOCK, *Bur. Standards J. Research*, 1930, **5**, 411.

<sup>(57)</sup> KHITAROV, IVANOV et ROTMAN, *Soviet Geol.*, 1939 [2], **9**, 98.

<sup>(58)</sup> MOREY et BURLEW, *Am. J. Sci.*, 1938, A **35**, 193.

<sup>(59)</sup> CORNEC et KROMBACH, *Ann. Chim.*, 1932 [10], **18** ; *C. R.*, 1932, **194**, 714-716.

<sup>(60)</sup> BOTH et BIDWELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 2567.

<sup>(61)</sup> WALDECK, LYNN et HILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 928.

<sup>(62)</sup> D'ANS et GLOSS, *Chem. App.*, 1937, **24**, 36.

<sup>(63)</sup> MENZIES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 934.

<sup>(64)</sup> DISSELKAMP, *Z. physik. Chem.*, 1926, **123**, 99.

<sup>(65)</sup> SCHROEDER, GABRIEL et PARTRIDGE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1539.

<sup>(66)</sup> BOOTH et MARTIN, *Chem. Rev.*, 1943, **33**, 57.

<sup>(67)</sup> BRANDT et DEATON, *Rev. Sci. Instr.*, 1956, **27**, 714.

<sup>(68)</sup> ANDREWS, KOHMAN et JOHNSTON, *J. Phys. Chem.*, 1925, **29**, 914.

<sup>(69)</sup> SCHROEDER, BERCK et GABRIEL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1783.

Pour le choix du matériau, j'ai été guidé par la nécessité d'une bonne résistance aux liqueurs alcalines chaudes. Après quelques essais sur des aciers inoxydables ou des nichromes, un alliage des Aciéries d'Imphy a été retenu ; sa composition est la suivante (en pourcentage) :  $\text{Ni} = 78$  ;  $\text{Cr} = 15$  ;  $\text{Fe} = 6$  ;  $\text{C} = 0,1$  ;  $\text{Si} < 0,4$  ;  $\text{Mn} < 0,5$ . Traité une dizaine d'heures vers  $150^\circ$  par des liqueurs de potasse, cet alliage n'a donné lieu à aucune perte de poids.

L'agitation est réalisée par des variations alternées de la force centrifuge. Un tube ayant la forme d'un cylindre à fond conique tourne autour de son axe (lequel est vertical) ; il contient un liquide et des cristaux. Pour une certaine vitesse de rotation tout le fond conique est vidé ; liquide et cristaux sont plaqués sur les parois verticales du cylindre. La vitesse diminuant, le tout retombe dans la partie conique du tube. La vitesse de rotation oscille donc entre deux valeurs limites : 900 et 300 tours par minute pour un diamètre de tube de 30 mm. La période de ces variations est de 3 sec. Ainsi phases solide et liquide sont constamment brassées.

La séparation de la solution saturée est obtenue par filtration en utilisant la seule force de pesanteur, après un renversement de la bombe. Il faut éviter de stopper la filtration par la formation de compartiments étanches où s'installent des surpressions. Pour cela, une libre circulation des gaz doit être assurée à l'intérieur de la bombe. La nature du filtre est fixée par sa résistance à la corrosion dans les liqueurs alcalines chaudes. Le comportement du téflon vis-à-vis de ces agents corrosifs m'a conduit à essayer le feutre « Proroteff » (Gaffon). Traité par des solutions de potasse portées à  $150^\circ$  pendant plusieurs heures, le feutre n'a donné que des pertes de poids de 1 ou 2 p. 100, ce qui est très acceptable car le filtre n'est que peu de temps en contact avec la solution. Le téflon est difficilement mouillable, cependant il reste utilisable dans le cas des liqueurs alcalines. Dans les autres cas, j'ai utilisé un disque de verre fritté. La solution n'ayant pas un pH élevé attaque peu le verre.

**Description de l'appareil.** — La bombe et tous ses accessoires sont en alliage Imphy. On peut distinguer dans l'appareil deux parties : un dispositif intérieur formant laboratoire et un autoclave. La figure 3 montre cet ensemble.

a) Le dispositif laboratoire comprend trois pièces :

1° tube centrifugeur *D* (30 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur) : son fond conique facilite, au cours de l'agitation, les mouvements du solide et du liquide ;

2° tube porte-filtre *E* (mêmes dimensions que *D*) : il s'emboîte largement sur le tube centrifugeur. Quatre nervures disposées symétriquement sur le col assurent la circulation du gaz. La partie supé-

rieure supporte la rondelle filtrante. Cellè-ci est maintenue par une bague de serrage *G* consolidée par un croisillon ;

3° récipient de recueil *F* (moins épais afin de diminuer sa masse) : il est destiné à la pesée de l'échantillon de solution saturée. Il repose aussi, par l'intermédiaire de quatre nervures, sur le tube *E*.

*b)* L'autoclave doit non seulement constituer un dispositif étanche,

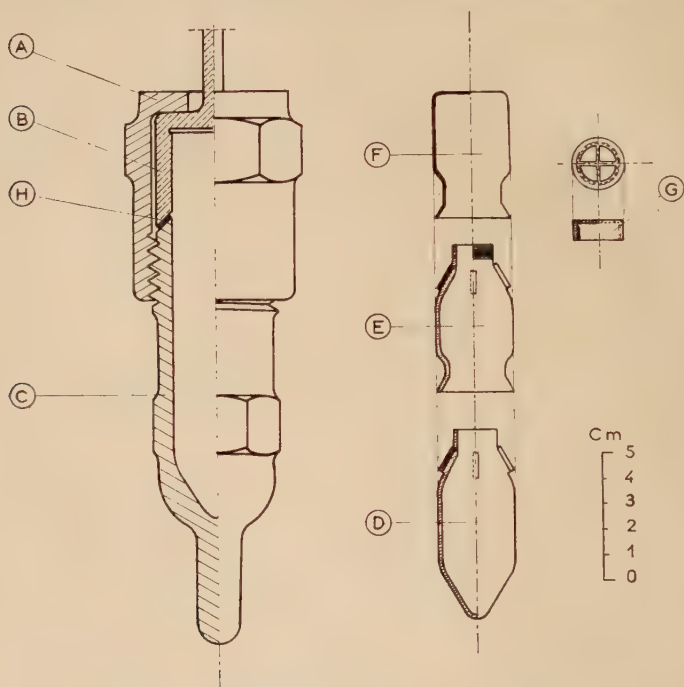


Fig. 3. — Appareil à solubilité sous pression.

mais encore servir de support à tout le dispositif intérieur maintenu en place par un ressort. Il comprend trois pièces :

1° corps de la bombe *C* (épaisseur de 8 mm) : il sert de logement au dispositif laboratoire. En bas, une partie effilée guidera l'agitation autour de l'axe vertical, et reposera sur un coussinet appuyé sur une butée à billes. Coussinet et butée à billes sont logés dans un berceau destiné à recevoir la bombe. Ce berceau est monté dans le thermostat. La partie supérieure du corps est usinée de façon à constituer un rodage mâle. Extérieurement un filetage (pas = 5 mm) est ménagé pour adapter le chapeau de la bombe, et un prisme à 6 pans permet de saisir le corps dans un étau ;

2° couvercle *B* : par son rodage femelle, il s'appuie sur *C* en écrasant un joint de cuivre de même profil. L'extrémité supérieure est constituée par un axe qui sera accouplé au moteur pour réaliser la rotation. Intérieurement, une gorge est prévue dans *B* pour loger un ressort hélicoïdal qui, à la fermeture de la bombe, maintient les trois pièces intérieures *D*, *E* et *F* ;

3° chapeau *A* : il se visse sur *C* et bloque le couvercle *B*. Un prisme à 6 pans facilite un serrage énergique et l'écrasement du joint de cuivre.

**Dispositif d'agitation.** — Un moteur universel, tournant à 3 000 tours-minute (puissance = 250 W) auquel est adapté un réducteur de vitesse dans le rapport 1/3, permet de réaliser les vitesses de rotation exigées plus haut. Une résistance placée en série sur le circuit d'alimentation du moteur assure le réglage de la vitesse. Un dispositif de commande électrique (timer) construit par la Compagnie Crouzet met alors le moteur sous tension pendant le temps  $t_1$  réglable (2 sec) et hors circuit pendant le temps  $t_2$  réglable (1 sec), ceci de manière alternée. Un disjoncteur protège le moteur.

Le berceau qui reçoit la bombe est solidaire du thermostat. Un volant placé à l'extérieur rend possible une rotation de 180° autour d'un axe horizontal. Il suffit pour cela de désolidariser la bombe du moteur par simple glissement d'une bague d'accouplement.

**10. Thermostat à air.** — Un thermostat constitué par un bain d'huile ou de sels fondus, à des températures voisines de 300° ou 400°, présente de sérieux dangers surtout s'il renferme un appareil sous pression. Aussi de nombreux auteurs ont préconisé le thermostat à air [(61), (65), (70), (71), (72) et (73)].

Celui que j'ai utilisé est étroitement inspiré d'un modèle mis au point par Chrétien et Erb (70).

Il s'agit d'une cuve parallélépipédique de 50 × 30 × 40 cm. Les parois en cuivre rouge ont 5 mm d'épaisseur pour assurer l'homogénéité de la température. Une couche de 10 cm de laine de verre (plaques de feutre) calorifuge la cuve.

Le chauffage est réalisé par des fils de nickel-chrome spiralés sur âme d'amiante. Ces cordons chauffants sont fixés sur deux plaques de laiton maintenues elles-mêmes contre les parois intérieures de la cuve. Deux circuits indépendants sont montés :

---

(70) CHRÉTIEN et ERB, *Bull. Soc. Chim.*, 1947 [5], **14**, 884.

(71) TYRER, *J. Chem. Soc.*, 1910, **97**, 621.

(72) SUNIER et WEINER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1714.

(73) MOREY et BURLEW, *Am. J. Sci.*, 1938, A **35**, 193.



1° un chauffage temporaire, constitué par deux résistances dissipant 1 000 W sous 220 V, servant à atteindre rapidement la température de travail et à compenser une partie de la déperdition de chaleur quand on travaille au-dessus de 250°. Un alternostat facilite la régulation de cet apport ;

2° un circuit de régulation « tout ou rien », comprenant deux résistances dissipant 750 W sous 220 V et relié à un thermomètre à contact Vertex coupant 15 A.

Le brassage de l'air à l'intérieur du thermostat est obtenu par deux hélices situées en vis-à-vis et actionnées par des moteurs (1/25 CV) placés à l'extérieur.

Un thermomètre à contact coudé à angle droit pénètre profondément dans la cuve. Devant l'éventualité d'un non-fonctionnement de la régulation, une sécurité a été introduite : un fil fusible à 360° a été placé dans l'enceinte et incorporé au circuit de chauffage.

### C. — Étude thermogravimétrique.

11. La déshydratation suivie à température croissante est un moyen rapide d'investigation ; mais souvent les résultats manquent de netteté et ne fournissent qu'une simple orientation pour les recherches à entreprendre avec des méthodes plus sûres.

L'appareil utilisé dans ce travail est une thermobalance Adamel, système Chevenard, muni d'un four à vitesse d'échauffement constante. Les vitesses ont été choisies faibles ainsi que l'ont recommandé plusieurs auteurs (30° et 12° par heure). L'enregistrement graphique ou photographique permet de noter des variations de masses de 100 ou 180 mg. La déshydratation s'effectue à l'air libre.

Cette étude est très pratique pour le dosage de l'eau totale d'hydratation et la mise en évidence de l'action de la température sur la déshydratation, mais elle peut donner lieu à des difficultés d'interprétation. En effet, bien souvent un hydrate riche en eau donne, au cours de l'échauffement, une phase liquide : fusion stable ou encore liquide de transition ; l'hydrate inférieur forme à la surface une pellicule solide qui fait obstacle provisoirement à la déshydratation de la phase liquide. D'autre part, lorsque le départ des molécules d'eau se fait en plusieurs étapes, le second phénomène ne sera net sur la courbe que si le premier est terminé. Notons enfin que la déshydratation ne correspond à aucun moment à un équilibre défini ; elle peut donc laisser totalement ignorer des espèces chimiques pourtant stables.

#### D. — Examen radiocristallographique.

12. Les différents borates, préparés en milieu fondu ou en solution, ont pu être caractérisés par leurs diagrammes de poudres ou plutôt par les tableaux des distances réticulaires et les valeurs des intensités relatives des raies correspondantes. Bien que plusieurs borates anhydres ou hydratés soient connus et identifiés depuis longtemps, le fichier publié par l'American Society for Testing Materials <sup>(12)</sup> fournit peu de diagrammes.

Les diagrammes de diffraction de poudres ont été réalisés avec le montage Seeman-Bohlin, en utilisant une chambre de diffraction à focalisation avec monochromateur à cristal de quartz courbé, sur tube Beaudoin et anticathode de cuivre.

Pour les borates déshydratés ou anhydres, avides d'humidité, la poudre de l'échantillon a été placée entre deux feuilles de papier collant. Indépendamment de la caractérisation des espèces par la position et l'intensité des raies, cet examen radiocristallographique a permis de constater l'existence d'isomorphisme entre quelques sels analogues de lithium et de sodium. Dans l'ensemble, le grand nombre de raies laisse prévoir une symétrie d'un ordre peu élevé, surtout pour les hydrates.

Les diagrammes photographiques des borates préparés sont présentés à la fin du mémoire.

#### E. — Analyse des solutions saturées.

13. L'eau des solutions aqueuses des borates ne peut être dosée directement par pesée du résidu après évaporation à sec. En effet, au cours de cette évaporation on risque des pertes notables en acide borique entraîné par la vapeur d'eau. La teneur en eau a donc été obtenue par différence après dosage volumétrique de l'alcali total et de l'acide borique.

L'acide borique est titré en présence de glycérol et de phénolphthaleïne. Cette méthode est très bonne à condition de s'entourer de précautions : concentration importante et constante de glycérol, étalonnage de la liqueur titrée de soude à l'aide de borax très pur pour la même concentration de glycérol. Il faut s'adresser à du glycérol très pur et le neutraliser exactement avant l'usage.

Je n'ai pas eu recours aux méthodes physiques (densités, conductibilités électriques, etc.) pour contrôler la saturation des solutions.

Cette vérification a été réalisée par la répétition de l'essai avec une durée d'agitation notablement plus grande.

Les phases solides ont été analysées par les mêmes méthodes de dosage.

### CHAPITRE III

## Le système binaire : oxyde de lithium-anhydride borique.

14. **Préparation des mélanges.** — Les produits de départ ont été l'acide borique et l'hydroxyde de lithium monohydraté, fournis tous deux par le commerce à un bon degré de pureté. Ils ont été déshydratés par chauffage et transformés respectivement en anhydride borique et en hydroxyde de lithium anhydre.

Les borates hydratés (mono-, di- et pentaborate) ont été aussi employés après une déshydratation à  $500^{\circ}$ .

Il fallait préparer l'oxyde de lithium. J'ai essayé la dissociation vers  $800^{\circ}$  de l'hydroxyde, mais les matériaux (métaux divers) sont attaqués et souillent fortement le produit obtenu. Je me suis adressé alors à la dissociation du peroxyde de lithium [Pierron <sup>(74)</sup> et Aubry et Gleitzer <sup>(75)</sup>], mais le produit obtenu renfermait encore du peroxyde. L'ayant connu trop tard, je n'ai pu me servir du procédé mis au point par Kohlmüller <sup>(76)</sup> qui repose sur une oxydation ménagée du lithium métal.

Pour préparer les mélanges riches en oxyde de lithium, j'ai utilisé alors l'action directe vers  $600^{\circ}$  du monoborate sur l'hydroxyde. Ce type de réaction a été signalé depuis longtemps dans le cas de la soude [Bloxam <sup>(26)</sup>]. Le mélange ainsi obtenu est fondu et homogénéisé, puis soumis à l'analyse thermique et enfin analysé chimiquement. Cette méthode ne m'a pas permis de dépasser la composition moléculaire :  $\text{Li}_2\text{O} = 77$  p. 100 ; l'attaque du platine devenait alors trop importante.

Du côté des mélanges riches en anhydride borique (au-delà de la composition moléculaire  $\text{B}_2\text{O}_3 = 70$  p. 100), l'unique difficulté fut la cristallisation des verres.

15. **Le système binaire :  $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ .** — L'étude des équilibres liquide-solide de ce système <sup>(77)</sup> a été conduite par analyse thermique (courbes d'échauffement). Elle montre l'existence de huit borates de

<sup>(74)</sup> PIERRON, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 235.

<sup>(75)</sup> AUBRY et GLEITZER, *Bull. Soc. Chim.* (Son. Nancy), 1957, 109.

<sup>(76)</sup> KOHLMÜLLER, *Thèse Paris*, 1959 ; *Ann. Chim.*, 1959, 1183.

<sup>(77)</sup> ROLLET et BOUAZIZ, *C. R.*, 1955, **240**, 2417.

lithium. Seuls le monoborate et le diborate, déjà signalés par Ribaud <sup>(3)</sup>, ont une fusion congruente. Les six autres (dont cinq sont nouveaux) se décomposent avant de fondre, donnant lieu à des équilibres de transition.

Le diagramme d'équilibre est représenté figure 4. Sur l'axe des abscisses la composition portée est moléculaire. L'intervalle des com-

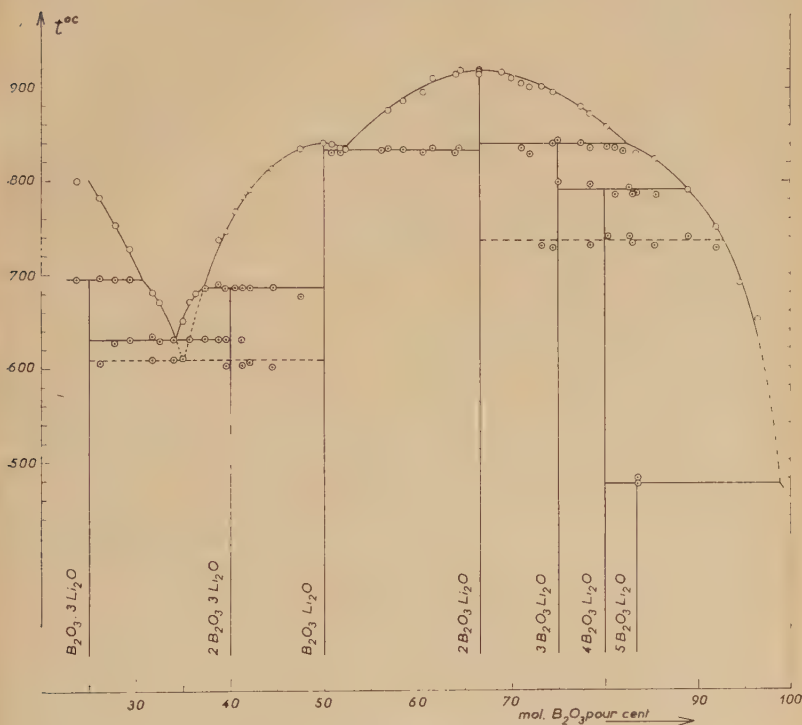


Fig. 4. — Système binaire  $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ .

positions qui a pu être étudié s'étend de 23 à 98 molécules p. 100 d'anhydride borique.

*Le monoborate tribasique :  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Li}_2\text{O}$ .* — Ce composé cristallise très facilement en fines aiguilles. A  $695^\circ$ , il se décompose avant de fondre pour donner un liquide dont la composition est de 30,5 mol.  $\text{B}_2\text{O}_3$  p. 100 et un solide : l'oxyde de lithium. La branche de liquidus relative à ce dernier solide formé possède une pente très forte lorsque l'on s'enrichit en oxyde de lithium.

Si l'orthoborate de sodium  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{O}$ , signalé par quelques

auteurs [(26) et (27)] trouve ici son homologue dans les borates de lithium, le borate basique suivant :  $B_2O_3 \cdot 2 Li_2O$  ne s'est pas manifesté dans cette étude alors que  $B_2O_3 \cdot 2 Na_2O$  paraît bien défini.

*Le diborate tribasique* :  $2 B_2O_3 \cdot 3 Li_2O$ . — Ce composé apparaît sous forme de gros cristaux polyédriques de 2 à 3 mm, et se décompose avant de fondre à  $685^\circ$ , donnant un liquide à 37,5 p. 100 et un solide : le monoborate de lithium. Une eutexie se manifeste à  $630^\circ$  entre le monoborate tribasique et le diborate tribasique ; sa composition est 34 p. 100.

Cependant, un équilibre métastable peut s'établir lorsque le composé  $2 B_2O_3 \cdot 3 Li_2O$  ne cristallise pas. Un eutectique métastable groupant le monoborate tribasique et le monoborate apparaît alors à  $610^\circ$  pour la composition 35 mol.  $B_2O_3$  p. 100.

*Le monoborate de lithium* :  $B_2O_3 \cdot Li_2O$ . — Ce sel amplement décrit et étudié fond à  $840^\circ$ . On peut noter la forme aplatie du sommet de la courbe de liquidus, en relation avec la dissociation du borate fondu (21).

*Le diborate de lithium* :  $2 B_2O_3 \cdot Li_2O$ . — Ce composé obtenu soit par synthèse de produits anhydres, soit par déshydratation du diborate préparé par voie aqueuse, fond à  $915^\circ$ . Cette température voisine de celle fournie par Ribaud (3), interdit toute analogie avec le produit déshydraté décrit par Gode (16). C'est probablement un mélange que cet auteur a dû obtenir.

Le diborate de lithium forme de belles aiguilles longues de quelques millimètres qui se développent dans la masse vitreuse. Entre le monoborate et le diborate, seuls composés à fusion congruente, apparaît un eutectique à  $832^\circ$  pour la composition 52,5 p. 100.

Dans l'intervalle de composition : 67-80 p. 100, le diborate cristallise souvent seul, le solide a l'aspect décrit plus haut. Les courbes d'échauffement ne présentent alors qu'un seul accident thermique, celui de la fin de fusion.

Dans cette même zone de composition, la masse cristalline prend dans certains cas un aspect différent, et d'autres accidents apparaissent à l'échauffement. Des polyborates plus condensés (tri- et tétraborates) se manifestent alors.

*Le triborate de lithium* :  $3 B_2O_3 \cdot Li_2O$ . — Il faut atteindre la composition de 70 p. 100 pour voir apparaître un palier de transition vers  $840^\circ$  ; la masse est alors finement cristallisée et prend une apparence de porcelaine. A la comparaison, ces paliers montrent un maximum pour la composition 75 p. 100. Il s'agit du triborate de lithium qui, à  $840^\circ$ , se décompose avant de fondre, donnant le diborate et un liquide dont la composition est 82 p. 100.

Lorsque les mélanges sont plus riches en anhydride borique, le



diagramme se complique par l'apparition d'espèces chimiques qui se manifestent par de nouveaux paliers de transition.

*Les tétraborates de lithium :  $4 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ .* — La cristallisation des mélanges demande des recuits de plus en plus longs et les conditions dans lesquelles ils sont effectués sont variées afin de ne pas laisser de composés dans l'ombre. En dessous de  $840^\circ$ , température de transition du triborate, deux paliers se manifestent fréquemment, l'un à  $790^\circ$ , l'autre à  $730^\circ$ .

Le premier palier correspond à un équilibre stable du tétraborate qui se décompose en triborate et en un liquide dont la composition est de 89 p. 100. Cet accident thermique est toujours suivi de la transition  $840^\circ$  et de la fin de fusion sur la branche de liquidus du diborate de lithium.

Le second palier appartient à un équilibre métastable du tétraborate qui, à  $730^\circ$ , se décompose pour donner directement le diborate et un liquide à 92 p. 100. Ce palier s'accompagne seulement de la fin de fusion du diborate. Ce phénomène thermique à  $730^\circ$  est en relation avec une deuxième variété (métastable) du tétraborate.

Les diagrammes de diffraction des poudres confirment ce dimorphisme. Le cliché photographique n° 4 du tétraborate de lithium stable est obtenu soit à partir d'un produit préparé par synthèse, soit à partir du pentaborate de lithium déshydraté. Il faut pour cela appliquer des recuits à des températures assez élevées ( $600^\circ$ ). Si la température reste inférieure, c'est le cliché n° 5 du tétraborate métastable qui apparaît.

*Le pentaborate de lithium :  $5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ .* — Dans une première étude du système binaire <sup>(77)</sup> le pentaborate de lithium ne s'est pas manifesté. Cependant, Rollet <sup>(51)</sup> a mis en évidence un pentaborate anhydre alcalin. Il s'agit du composé  $5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$  qui, d'ailleurs, se présente sous forme de trois variétés. Il semble donc que les méthodes de cristallisation utilisées jusqu'ici se soient montrées défailtantes pour le pentaborate de lithium. J'ai alors entrepris une étude portant sur le produit obtenu par la déshydratation de  $5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ .

La déshydratation est pénible, il faut atteindre  $400^\circ$  pour avoir un produit anhydre. Ce produit est alors recuit trois jours vers  $300^\circ$  ou  $350^\circ$ . A l'analyse thermique un très beau palier à  $475^\circ$  apparaît alors. Plusieurs courbes d'échauffement ont pu être prises afin de confirmer ce résultat.

Si les traitements thermiques sont effectués à des températures supérieures à  $400^\circ$ , ce palier disparaît et l'analyse radiocristallographique montre que l'on est en présence de tétraborate de lithium.

Il semble donc bien que le pentaborate de lithium existe à l'état cristallin, mais il ne se forme qu'à partir de ses hydrates. Après

fusion, c'est un tétraborate qui apparaît et le pentaborate refuse de cristalliser.

Le pentaborate de lithium anhydre se décompose à  $475^{\circ}$  et donne un tétraborate de lithium et un liquide à 99 p. 100.

L'examen radiocristallographique montre les mêmes raies que les mélanges contenant le monohydrate qui subsiste en très petite quantité. On peut être conduit à penser que le pentaborate de lithium est encore trop finement cristallisé pour apparaître sur le diagramme de poudres avec les temps de pose utilisés (3 à 4 heures).

*Les diagrammes de poudres des borates de lithium anhydres.* — Les diagrammes des borates intervenant dans ce système binaire sont rassemblés à la fin du mémoire. Il n'y est pas fait mention des borates basiques car, lors de leur étude, je n'avais pas la possibilité d'effectuer d'examen radiocristallographique.

## CHAPITRE IV

### Le système ternaire eau-oxyde de lithium-anhydride borique.

La seule publication connue lorsque ce travail fut entrepris était l'isotherme  $30^{\circ}$  du système ternaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$  dressée par Dukelski <sup>(5)</sup>. Quand j'ai pu obtenir la cristallisation de diborate de lithium à 4 molécules d'eau <sup>(78)</sup>, cette étude a pu être complètement reprise et a fait l'objet d'une note <sup>(79)</sup> en collaboration avec M. Rollet.

Après deux ans d'interruption, l'étude du système a été complétée par deux isothermes, l'une à  $56^{\circ}$  (point d'ébullition de l'acétone), l'autre à  $100^{\circ}$ . Celles-ci m'ont amené à reprendre, du moins en partie, l'isotherme  $30^{\circ}$  pour préciser quelques points. Cet ensemble était terminé lorsque j'ai eu connaissance d'un travail assez détaillé qui venait d'être publié aux États-Unis par Reburn et Gale <sup>(80)</sup>. Dans l'exposé qui va suivre, je m'appliquerai à comparer les résultats obtenus dans ce travail avec ceux fournis par ces deux auteurs.

Pour l'établissement des isothermes, les mélanges sont mis à agiter

---

<sup>(78)</sup> ROLLET et BOUAZIZ, *C. R.*, 1955, **240**, 1104.

<sup>(79)</sup> ROLLET et BOUAZIZ, *C. R.*, 1955, **240**, 1227.

<sup>(80)</sup> REBURN et GALE, *J. Phys. Chem.*, 1955, **59**, 19.

pendant un temps suffisant à assurer la saturation de la solution (§ 13). La détermination systématique des phases solides en équilibre avec la solution saturée n'a été employée que dans un certain nombre de cas, en utilisant la méthode des « ensembles » proposée par Chrétien <sup>(54)</sup>. Le plus souvent la nature de la phase solide ne faisait aucun doute. En dehors de la méthode des « ensembles » quelques vérifications d'identité ont été faites par analyse radiocristallographique.

16. **L'isotherme 30° du système ternaire :  $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ .** — La figure 5 donne l'aspect général des branches de courbes, lieux des solutions en équilibre, avec les phases cristallines à 30°. Elle mentionne également les directions des points représentatifs des phases solides : borates hydratés. Le tableau I groupe les résultats obtenus ; en face des coordonnées des points solutions sont notées les phases solides en équilibre avec ces solutions.

Les grandes difficultés rencontrées quand on cherche à préparer le pentaborate de lithium pur, c'est-à-dire non souillé d'acide borique ou de diborate, m'ont fait revoir les coordonnées du point B repré-

TABLEAU I

Système ternaire :  $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ . Isotherme 30° C.

$\text{Li}_2\text{O}$ p. 100	$\text{B}_2\text{O}_3$ p. 100	Phases solides	$\text{Li}_2\text{O}$ p. 100	$\text{B}_2\text{O}_3$ p. 100	Phases solides
6,98	—	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,70	2,30	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7,15	1,00	»	0,60	2,30	»
7,30	1,65	»	0,54	2,51	»
7,35	2,16	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{I.I.4}$	0,60	3,30	»
7,55	2,70	$(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{I.I.16})$ mét.	0,60	3,75	»
6,70	2,50	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ mét.	0,68	4,70	»
6,00	2,60	»	0,70	5,45	»
6,40	2,30	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,78	6,30	»
5,40	2,62	$\text{I.I.16} + \text{I.I.4}$	0,80	7,05	»
4,75	2,50	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	0,90	8,30	»
4,65	2,50	»	0,98	8,85	»
4,50	2,50	»	1,05	10,50	»
3,28	2,45	»	1,28	12,90	»
2,95	2,50	»	1,30	13,30	»
2,70	2,55	»	1,40	14,40	»
2,20	2,70	»	1,45	14,80	»
1,44	3,36	»	1,45	15,50	$2\text{I.I.4} + 5\text{I.I.10}$
1,63	3,80	$\text{I.I.16} + 2\text{I.I.4}$	1,30	14,50	$5\text{I.I.10} + \text{BO}_3\text{H}_3$
1,60	4,05	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ mét.	1,30	14,20	$\text{BO}_3\text{H}_3$
1,70	4,30	»	1,20	13,50	»
1,80	5,50	»	1,05	12,50	»
1,90	6,08	»	0,90	11,55	»
3,00	11,80	»	0,70	10,20	»
1,50	3,75	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,50	7,80	»
1,10	2,70	»	0,40	6,30	»
1,03	2,65	»	—	3,50	»

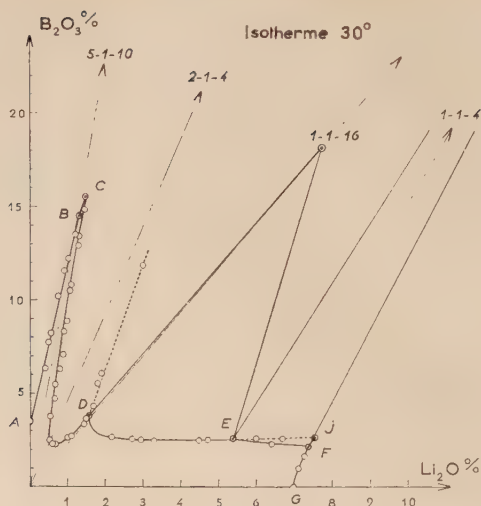
Fig. 5. — Système ternaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ . Isotherme  $30^\circ$ .

TABLEAU II

Système ternaire :  $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ . Isotherme  $30^\circ \text{C}$ .  
Composition des solutions en équilibre avec deux solides.

Points figuratifs	Ce travail		Dukelski		Reburn et Gale		Phases solides
	$\text{Li}_2\text{O}$ p. 100	$\text{B}_2\text{O}_3$ p. 100	$\text{Li}_2\text{O}$ p. 100	$\text{B}_2\text{O}_3$ p. 100	$\text{Li}_2\text{O}$ p. 100	$\text{B}_2\text{O}_3$ p. 100	
B	1,30	14,50	1,30	14,70	1,30	14,27	$\text{BO}_3\text{H}_3 + 5.1.10$
C	1,45	15,50	5,0	30,8	1,38	14,60	$5.1.10 + 2.1.4 (*)$
D	1,63	3,80	5,7	23,9	1,46	3,70	$2.1.4 (*) + 1.1.16$
E	5,40	2,62	—	—	—	—	$1.1.16 + 1.1.4$
F	7,35	2,16	—	—	7,30	2,05	$1.1.4 + \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
J	7,55	2,70	7,80	3,50	7,45	3,00	$(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) + 1.1.16 \text{ mét.}$

(\*) Le degré d'hydratation du diborate varie selon les auteurs.

sentant la solution en équilibre avec deux solides : le pentaborate et l'acide borique. Une étude systématique de cet invariant a donc été entreprise. Ces résultats seront indiqués plus loin (§ 23) dans l'étude du pentaborate de lithium. La congruence de ce sel n'a lieu qu'au dessus de  $37^{\circ}5$  ; ainsi, la solubilité sur l'isotherme  $30^{\circ}$  n'est pas congruente contrairement à l'indication que j'ai fournie dans une précédente publication <sup>(79)</sup> et qui reposait sur une légère déformation de l'isotherme.

Par ailleurs, l'importance dans l'isotherme  $56^{\circ}$  de la branche relative au monoborate à 4  $H_2O$  m'a conduit à soupçonner que cet hydrate pouvait se manifester déjà à  $30^{\circ}$  [il n'apparaît pas dans l'isotherme  $20^{\circ}$  de Reburn et Gale <sup>(80)</sup>]. En ensemencant avec ce dernier composé, il a été possible de détruire les équilibres métastables (monoborate à 16  $H_2O$ ) précédemment obtenus et de faire apparaître une nouvelle branche sur l'isotherme  $30^{\circ}$  (courbe EF).

Le tableau II (p. 368) indique les coordonnées des solutions en équilibre avec deux phases solides fournies par Dukelski <sup>(3)</sup>, par Reburn et Gale <sup>(80)</sup> et par ce travail.

La différence essentielle qui existe entre ces travaux porte sur le nombre de molécules d'eau attribué au diborate. Au paragraphe 21 seront exposées les raisons qui m'ont conduit à adopter la formule  $2 B_2O_3 \cdot Li_2O \cdot 4 H_2O$ .

**17. L'isotherme  $56^{\circ}$  du système ternaire :  $H_2O - Li_2O - B_2O_3$ .**  
— La figure 6 et le tableau III donnent les résultats obtenus. Les

phases cristallines en présence, à cette température, sont les mêmes que celles qui existent à  $30^{\circ}$  ; seul le monoborate à 16  $H_2O$  n'apparaît plus : il est remplacé par l'hydrate à 4  $H_2O$ .

Le tableau IV rassemble les coordonnées des solutions en équilibre avec deux solides. Les données fournies par Reburn et Gale <sup>(80)</sup> pour l'isotherme  $60^{\circ}$  sont placées en regard.

La solubilité du pentaborate est maintenant congruente mais la branche de courbe BC relative aux solutions en équilibre avec ce sel reste très courte.

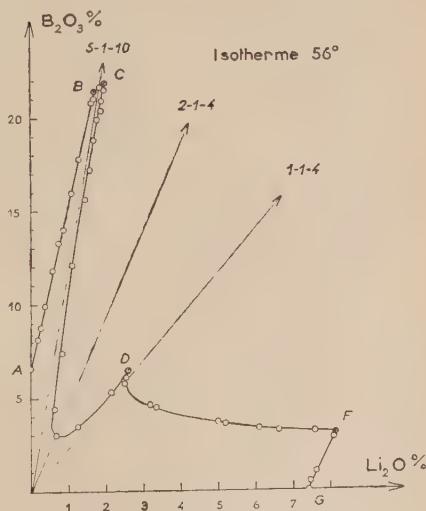


Fig. 6. — Système ternaire  $H_2O - Li_2O - B_2O_3$ . Isotherme  $56^{\circ}$ .



TABLEAU III

Système ternaire :  $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ . Isotherme  $56^\circ \text{C}$ .

$\text{Li}_2\text{O}$ p. 100	$\text{B}_2\text{O}_3$ p. 100	Phases solides	$\text{Li}_2\text{O}$ p. 100	$\text{B}_2\text{O}_3$ p. 100	Phases solides
7,42	—	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,60	17,20	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7,46	0,50	»	1,68	18,80	»
7,63	1,00	»	1,80	19,90	»
8,10	2,85	»	1,88	20,35	»
8,15	3,05	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{I.I.4}$	1,90	20,80	»
7,58	3,15	$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,95	21,50	»
6,63	3,25	»	2,00	21,80	$2\text{I.I.4} + 5\text{I.I.10}$
6,20	3,35	»	1,86	21,60	$5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
5,20	3,60	»	1,70	21,40	$5\text{I.I.10} + \text{BO}_3\text{H}_3$
4,96	3,70	»	1,70	21,00	$\text{BO}_3\text{H}_3$
3,35	4,50	»	1,65	20,80	»
3,17	4,65	»	1,30	17,80	»
2,49	5,80	»	1,10	15,95	»
2,54	6,10	»	0,90	14,00	»
2,60	6,50	$\text{I.I.4} + 2\text{I.I.4}$	0,76	13,30	»
2,15	5,30	$2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,60	11,80	»
1,25	3,50	»	0,40	9,95	»
0,68	3,00	»	0,28	8,80	»
0,65	4,45	»	0,20	8,20	»
0,85	7,45	»	0,20	8,15	»
1,13	12,05	»	—	6,65	»
1,45	15,60	»			»

TABLEAU IV

Système ternaire :  $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ . Isothermes  $56^\circ$  et  $60^\circ \text{C}$ .  
Composition des solutions en équilibre avec deux solides.

Points figuratifs	Ce travail. Isotherme $56^\circ$		Reburn et Gale. Isotherme $60^\circ$		Phases solides
	$\text{Li}_2\text{O}$ p. 100	$\text{B}_2\text{O}_3$ p. 100	$\text{Li}_2\text{O}$ p. 100	$\text{B}_2\text{O}_3$ p. 100	
B	1,70	21,40	1,73	22,00	$\text{BO}_3\text{H}_3 + 5\text{I.I.10}$
C	2,00	21,80	2,00	22,70	$5\text{I.I.10} + 2\text{I.I.4} (*)$
D	2,60	6,50	2,65	6,46	$2\text{I.I.4} (*) + \text{I.I.4}$
F	8,15	3,05	8,25	3,23	$\text{I.I.4} + \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

(\*) Le degré d'hydratation du diborate de lithium varie selon les auteurs.

18. **L'isotherme 100° du système ternaire :  $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ .**  
 — Pour établir cette isotherme les précautions indiquées au paragraphe 7, en particulier le remplacement du verre par l'argent, ont dû être prises. C'est sans doute cette cause (dissolution du verre) qui a conduit Reburn et Gale à donner, pour la branche relative au monoborate, des valeurs de concentration nettement trop élevées.

J'ai recherché un borate basique de lithium dans les zones riches en  $\text{Li}_2\text{O}$ . Pour cela une série d'ensembles a été étudiée. Mais toutes les directions point ensemble-point solution convergent au point F qui représente la solution saturée à la fois en monoborate de lithium  $\frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$  et en monohydrate de lithine.

J'ai encore essayé, sans résultat, de faire apparaître un hydrate inférieur du monoborate, par exemple :  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (voir plus loin § 19).

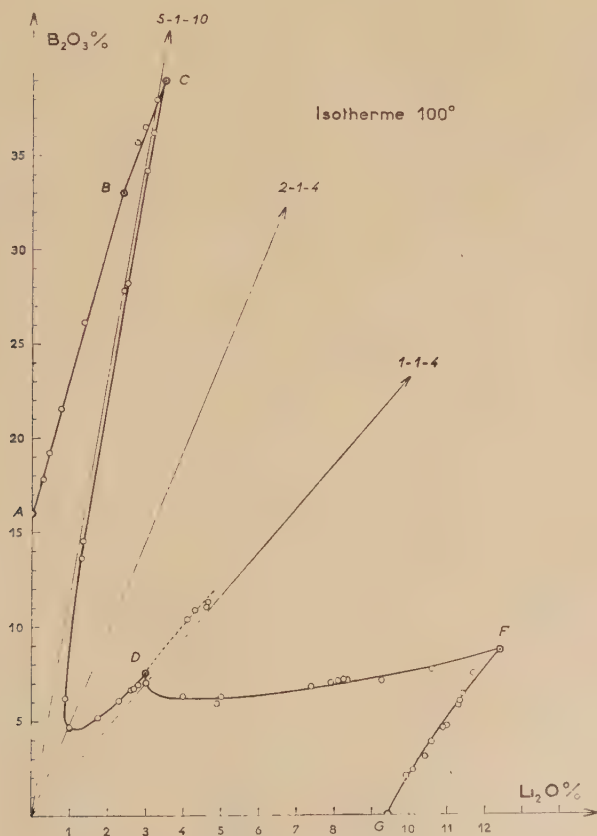


Fig. 7. — Système ternaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ . Isotherme 100°.

Il semble donc certain que seul l'hydrate  $B_2O_3 \cdot Li_2O \cdot 4 H_2O$  soit en équilibre avec les solutions à  $100^\circ$  le long de la branche DF. La figure 7 (p. 371) et le tableau V indiquent les résultats obtenus.

TABLEAU V

Système ternaire :  $H_2O - Li_2O - B_2O_3$ . Isotherme  $100^\circ C$ .

$Li_2O$ p. 100	$B_2O_3$ p. 100	Phases solides	$Li_2O$ p. 100	$B_2O_3$ p. 100	Phases solides
9,40	—	$LiOH \cdot H_2O$	3,00	7,50	$1.1.4 + 2.1.4$
9,90	2,10	»	2,80	6,90	$2B_2O_3 \cdot Li_2O \cdot 4H_2O$
10,10	2,40	»	2,70	6,70	»
10,40	3,10	»	2,60	6,60	»
10,55	3,85	»	2,30	6,05	»
10,60	3,75	»	1,00	4,70	»
11,00	4,70	»	0,98	4,58	»
11,30	5,80	»	0,90	6,20	»
11,40	6,40	»	1,30	13,60	»
11,70	7,50	»	1,35	14,50	»
12,40	8,70	$LiOH \cdot H_2O + 1.1.4$	2,40	27,40	»
10,60	7,60	$B_2O_3 \cdot Li_2O \cdot 4H_2O$	2,50	28,20	»
9,25	7,10	»	3,00	34,20	»
8,35	7,15	»	3,15	36,20	»
8,25	7,20	»	3,50	39,0	$2.1.4 + 5.1.10$
8,10	7,10	»	3,27	37,95	$5B_2O_3 \cdot Li_2O \cdot 10H_2O$
7,90	7,00	»	2,90	36,50	»
7,40	6,80	»	2,70	35,70	»
5,00	6,30	»	2,70	35,0	»
4,95	5,95	»	2,40	33,0	$5.1.10 + BO_3H_3$
4,00	6,30	»	1,75	26,1	$BO_3H_3$
3,00	7,00	»	0,75	21,5	»
3,70	9,30	$B_2O_3 \cdot Li_2O \cdot 4H_2O$ mét.	0,45	19,20	»
4,10	10,35	»	0,30	17,80	»
4,30	10,85	»	—	16,0	»
4,60	11,0	»			
4,65	11,25	»			

## CHAPITRE V

## Les systèmes binaires eau-borate de lithium.

L'établissement des diagrammes d'équilibre concernant ces systèmes binaires eau-borate a pratiquement fait appel à toutes les méthodes expérimentales exposées au chapitre II. D'une part les mesures de solubilités effectuées sous la pression atmosphérique ou sous pression, ont permis de dresser les branches de liquidus relatives aux différents

borates de lithium. D'autre part, l'analyse thermique sous pression a pu conduire rapidement, par l'étude calorimétrique des paliers d'invariance (graphique de Tammann) à la détermination des espèces chimiques en équilibre avec les solutions. Les résultats fournis par ces deux méthodes d'investigation sont rassemblés sur les diagrammes représentant les équilibres liquide-solide. Quelques courbes de thermobalance seront données. Enfin, les diagrammes de poudres des espèces identifiées par ces procédés seront montrés à la fin de ce mémoire.

**19. Le système binaire eau-monoborate de lithium.** — Les équilibres liquide-solide de ce système sont représentés figure 8 (en

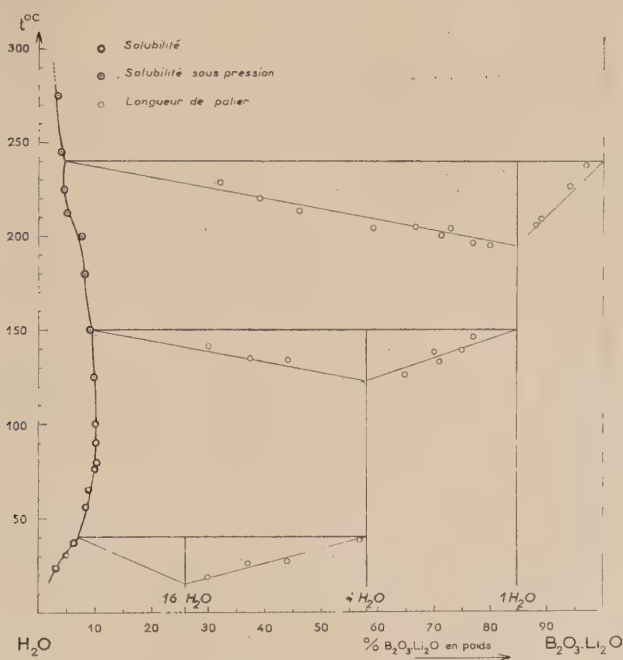


Fig. 8. — Système binaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3.\text{Li}_2\text{O}$ .

abscisses le pourcentage pondéral de borate anhydre, en ordonnées la température). Trois hydrates apparaissent, ce sont le 16, le 4 et le 1  $\text{H}_2\text{O}$ . Ce dernier composé est nouveau.

Contrairement aux données bibliographiques [(6) et (14)], le monoborate de lithium à 16 mol. d'eau se décompose avant de fondre à 40° pour donner le monoborate à 4 mol. d'eau et une solution de

composition 7.60 p. 100 en poids de borate anhydre. Cette température a pu être déterminée de façon précise par analyse thermique sous



Fig. 9. — Système binaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ .  
Courbe analyse thermique.

la pression atmosphérique. Cette transition a été signalée par Reburn et Gale<sup>(80)</sup> ; cependant la valeur de 36°g fournie par ces auteurs présente le défaut d'avoir été déterminée par l'intersection des courbes de solubilité des deux monoborates de lithium à 16 et 4  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette méthode graphique n'est pas toujours précise.

La figure 9 montre la courbe obtenue à l'échauffement pour un mélange à 45 p. 100 par analyse thermique sous pression. A 150°, l'hydrate 4  $\text{H}_2\text{O}$  se décompose pour donner le monohydrate et une solution de composition 8,75. L'éta-

blissement du graphique de Tammann ne laisse aucun doute sur le degré d'hydratation du composé formé. Il faut noter que la solubilité du monoborate de lithium reste petite ; elle croît d'abord avec la température, puis diminue lorsque celle-ci dépasse 80°.

Le monohydrate, en équilibre avec les solutions saturées jusqu'à 240°, donne alors lieu à une réaction de transition. Les produits de cette décomposition sont le monoborate anhydre et une solution de composition égale à 3 p. 100. Au-dessus de cette température la teneur en sel anhydre des solutions en équilibre avec le dernier solide formé prend des valeurs de plus en plus petites.

Les courbes de thermobalance (fig. 10) ne fournissent pas de renseignements clairs quant au départ des dernières molécules d'eau, et



d'après l'analyse thermique un monoborate de lithium à 2 H<sub>2</sub>O ne semble pas participer aux équilibres liquide-solide.

Le tableau VI

(p. 376) groupe les résultats obtenus et établit une

comparaison

avec les données de Reburn et Gale <sup>(80)</sup>. A

partir de 80°,

température

au-dessus de

laquelle il ne

faut plus tra-

vailer dans le

verre, les indi-

cations four-

nies par ces

chercheurs

semblent trop

élevées. Au-

dessus de 102°,

température

d'ébullition de

la solution

saturée, j'ai

utilisé l'appa-

reil de mesure

de solubilité

sous pression.

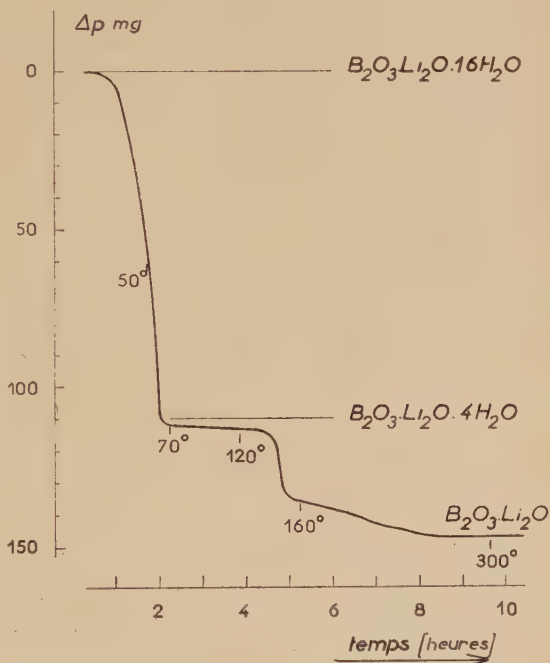


Fig. 10. — Système binaire H<sub>2</sub>O — B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Li<sub>2</sub>O.  
Courbe thermogravimétrique.

L'étude thermogravimétrique du monoborate de lithium à 16 H<sub>2</sub>O montre (fig. 10) un départ rapide d'eau qui conduit, avec assez de netteté, à l'hydrate à 4 H<sub>2</sub>O. Les dernières molécules d'eau partent au-dessus de 140° et, à 280°, le produit est totalement déshydraté pour une vitesse d'échauffement de 30° par heure.

Les diagrammes de poudres de ces trois espèces sont représentés à la fin du mémoire. Seul le monoborate de lithium à 16 H<sub>2</sub>O était déjà porté sur le fichier de l'A. S. M. T. <sup>(12)</sup>. Il faut signaler qu'un mélange à 70 p. 100, préparé par déshydratation, montre la superposition des raies du 4 et du 1 H<sub>2</sub>O ; rien n'indique l'existence d'un hydrate intermédiaire.

TABLEAU VI

*Solubilité du monoborate de lithium*  
(pour-cent en poids de sel anhydre).

° C . .	0	20	23,5	30	30,8	34	34,5	36,9	40	50	56	60	61
Ce travail	—	—	3,12	—	5,00	—	6,16	—	7,6 ext.	—	8,29	—	8,66
Reburn et Gale	0,88	2,51	—	4,63	—	5,97	—	7,2 ext.	—	7,84	—	8,43	—

° C . .	65	70	78	80	100	101,2	125	150	180	200	225	245	275
Ce travail	8,90	—	9,80	9,75	9,70	—	9,90*	8,75*	8,30*	7,90*	3,20*	2,85*	2,60*
Reburn et Gale	—	9,48	—	10,58	—	13,4	—	—	—	—	—	—	—

\* Mesures de solubilité sous pression.

20. **Le diborate de lithium.** — En solution dans l'eau, le diborate de lithium avait la réputation de se refuser à toute cristallisation. Cependant, une solution aqueuse concentrée de diborate mise à agiter à la température de 30°, a fini après plusieurs jours par donner une phase solide blanche parfaitement cristallisée <sup>(78)</sup>. La sursaturation des solutions de diborate cesse dès l'introduction de ces cristaux. Un diborate de lithium a pu être préparé par Gode <sup>(16)</sup>, puis par Reburn et Gale <sup>(80)</sup>.

Séparé de ses eaux mères, le produit semble encore humide. Mis à sécher à l'air, sa teneur en eau diminue pour donner des produits de composition comprise entre 72 et 75 p. 100 de diborate anhydre. L'obtention de l'hydrate du diborate s'avère délicate en raison de sa fragilité <sup>(81)</sup> et de son altération dès qu'il est mis à sécher.

Au microscope il se révèle formé de petits grains qui sont eux-mêmes des agrégats de très petits cristaux.

La détermination de l'eau de cristallisation a pu être menée à bien par l'étude partielle du ternaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ . L'isotherme 30° a été dressée <sup>(78)</sup> au début de ce travail et a conduit à la formule  $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Par la suite, la connaissance du travail

publié par Reburn et Gale <sup>(80)</sup>, où une formule en  $3 \text{ H}_2\text{O}$  était proposée, m'a incité à reprendre cette étude et à la compléter par une autre isotherme à  $80^\circ$ .

Une autre méthode qui a permis d'établir la formule de l'hydrate fut l'étude calorimétrique des paliers d'invariance étudiés par analyse thermique sous pression.

**21. Détermination de l'eau de cristallisation du diborate de lithium. Étude du système ternaire :**  $\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - 2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ . — L'isotherme  $30^\circ$  de ce ternaire [(78) et (81)] se compose de deux branches. L'une, très courte, est le lieu des solutions saturées en chlorure de lithium monohydraté  $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . L'autre, très longue et, partant, de forme favorable pour la détermination de l'eau de cristallisation, concerne les solutions saturées en diborate de lithium hydraté.

La réalisation de ces « ensembles » <sup>(54)</sup> est faite à partir de quantités pesées de diborate dont la teneur en eau est parfaitement connue et d'une solution de chlorure de lithium, saturée à  $30^\circ$ , de composition connue (le chlorure de lithium cristallisé est très hygroscopique et de manipulation difficile).

Le dosage du chlore est fait par argentimétrie. L'excès de nitrate d'argent est dosé en milieu fortement nitrique pour éviter la précipitation de borate d'argent.

La méthode des « restes » de Schreinmackers <sup>(82)</sup> a été utilisée ici en même temps que la méthode des « ensembles ». L'avantage est de pouvoir tracer une droite avec trois points, et de distinguer de suite les résultats valables. La séparation du « reste » et la détermination de sa composition ne présentent pas de difficulté à cette température.

Le long de la branche, lieu des solutions en équilibre avec le diborate hydraté, un faisceau très étalé de droites à trois points (solution — ensemble — reste) converge à la composition de l'hydrate à 4 molécules d'eau. La figure 11 montre que l'axe des abscisses est coupé aux environs de 70 p. 100 en poids de diborate (la teneur de l'hydrate à  $4 \text{ H}_2\text{O}$  correspond à 70,40 p. 100, celle du trihydrate à 75,80 p. 100). La solution constante saturée en chlorure et diborate de lithium a pu être déterminée. Quelques points solutions ont permis le tracé complet des deux branches d'isotherme.

L'isotherme  $80^\circ$  du système ternaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - 2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$  a le même aspect que la précédente. La solubilité du chlorure est passée de 46,0 (à  $30^\circ$ ) à 52,8 p. 100 en poids de sel anhydre : les teneurs en chlorure des solutions saturées en diborate peuvent donc

<sup>(81)</sup> BOUAZIZ, C. R., 1960, **250**, 4171.

<sup>(82)</sup> SCHREINEMACKERS, Z. physik. Chem., 1893, **41**, 76.

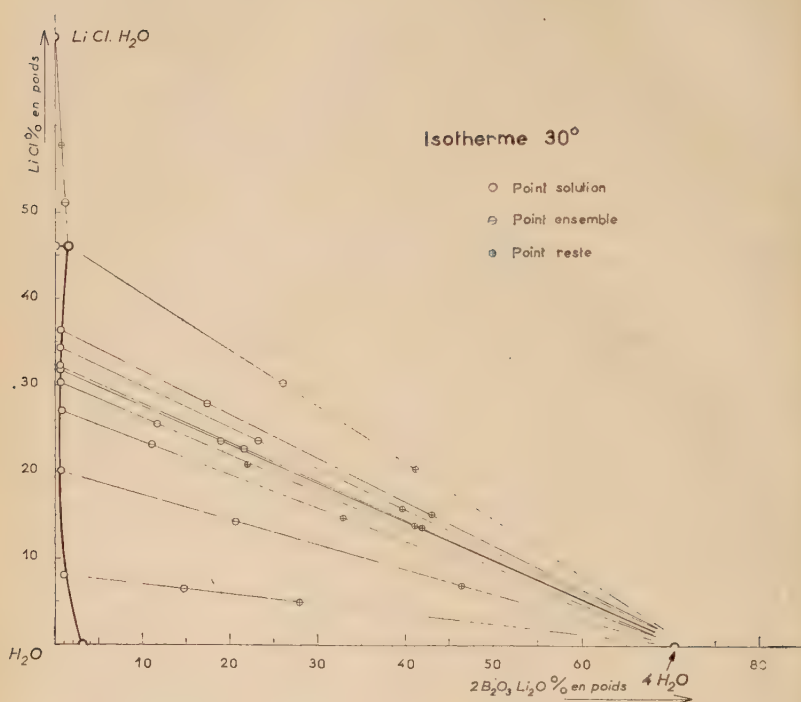


Fig. 11. — Système ternaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - 2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ . Isotherme  $30^\circ$ .

être plus élevées ; les directions point solution-point ensemble courent l'axe des abscisses avec un angle plus grand, ce qui facilite la localisation graphique du point figuratif de la phase solide (voir la figure 12).

Les « ensembles » sont réalisés comme précédemment. A  $80^\circ$ , le prélèvement du « reste » est une opération délicate, aussi la méthode de Schreinemackers n'a pas été employée.

Les mélanges étudiés intéressent surtout la partie de la branche de courbe située au voisinage de la solution saturée à la fois en chlorure et en diborate. Ils déterminent un faisceau de directions point solution-point ensemble qui converge avec netteté vers 76 p. 100, composition du diborate de lithium à  $3 \text{H}_2\text{O}$ . Quelques déterminations de points solutions concernant les mélanges peu riches en chlorure ont permis d'achever le tracé de la branche relative au diborate. Cette

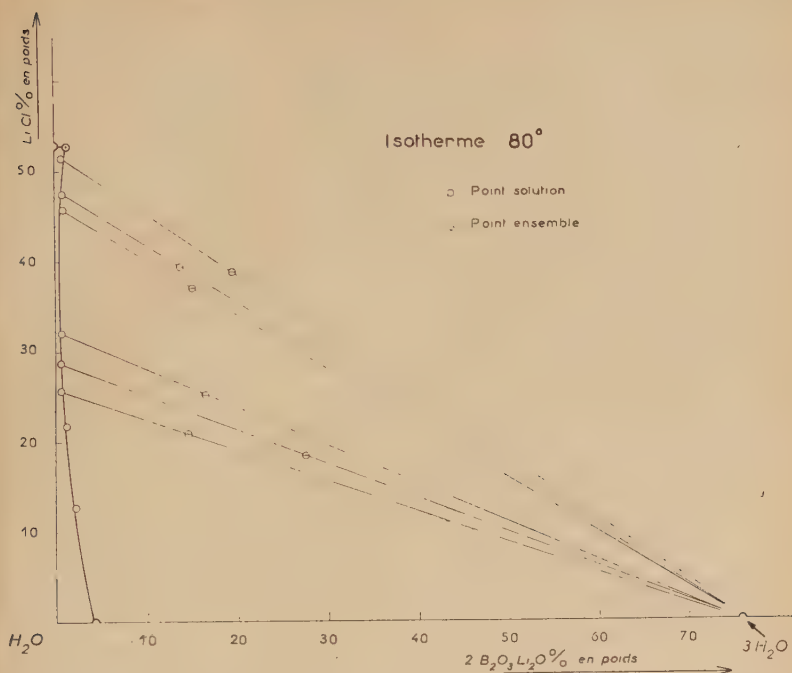


Fig. 12. — Système ternaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ . Isotherme  $80^\circ$ .

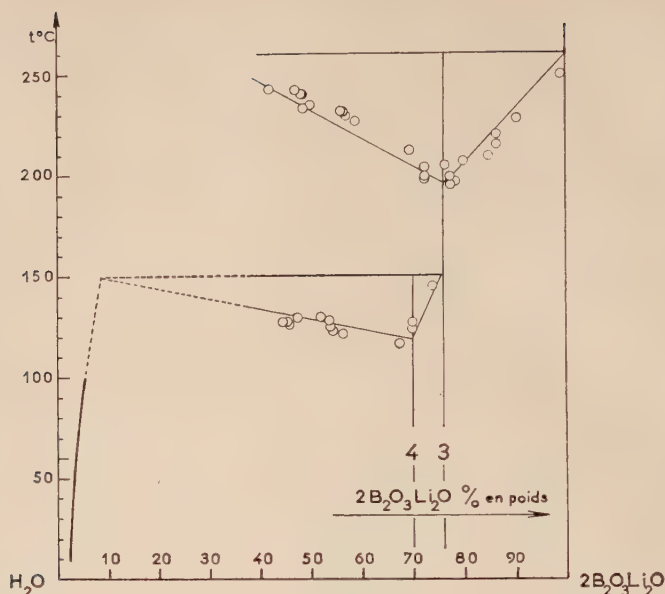
dernière ne semble pas indiquer l'existence à  $80^\circ$  du diborate tétrahydraté.

Mais ceci n'est qu'une apparence, il y a certainement deux branches au lieu d'une et celle du bas concerne l'hydrate à  $4\text{H}_2\text{O}$  qui est stable dans le binaire eau-diborate de lithium jusqu'à  $150^\circ$  (voir plus loin § 22).

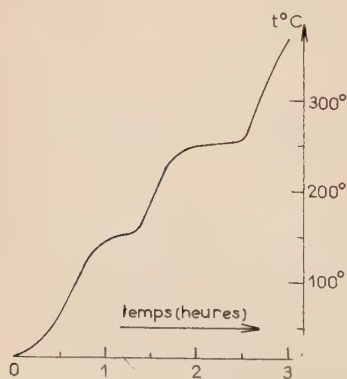
**22. Le système binaire eau-diborate de lithium** — Les équilibres liquide-solide du système eau-diborate ont pu être établis par analyse thermique sous pression <sup>(81)</sup>. La figure 13 montre l'allure générale de ces équilibres. Les deux hydrates signalés dans le paragraphe précédent, à savoir le tétrahydrate et le trihydrate s'y trouvent confirmés.

Entre l'eutexie glace et le point d'ébullition normale de la solution saturée  $100.7$ , c'est le tétrahydrate qui constitue la phase solide en équilibre avec la solution saturée. Ce résultat est différent de ceux obtenus par Reburn et Gale <sup>(80)</sup> d'une part et Gode <sup>(18)</sup> d'autre part : ces deux publications indiquent en effet un borate trihydraté.



Fig. 13. — Système binaire  $\text{H}_2\text{O} - 2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ .

La courbe d'échauffement reproduite figure 14 correspond à un produit ayant sensiblement la composition du 4  $\text{H}_2\text{O}$ . Deux paliers de transition, l'un à  $150^\circ$ , l'autre à  $260^\circ$ , sont observés.

Fig. 14. — Système binaire :  
 $\text{H}_2\text{O} - 2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ .  
Courbe d'analyse thermique.

A  $150^\circ$ , le tétrahydrate se décompose pour donner le trihydrate et une solution dont la composition, obtenue par extrapolation, est voisine de 10 p. 100.

A  $260^\circ$ , le trihydrate est en équilibre avec le diborate de lithium anhydre et une solution. L'analyse thermique conduite jusqu'à  $450^\circ$  ne révèle pas d'autre accident.

L'interprétation graphique permet de conclure avec netteté quant à la nature de ces deux composés.

Les mesures de solubilité, sous la pression atmosphérique, sont rassemblées tableau VII avec celles d'autres chercheurs<sup>(80)</sup>. Les valeurs (exprimées en pour-cent en poids de diborate anhydre) sont

très comparables ; la seule différence est la nature de l'hydrate en équilibre avec les solutions.

La déshydratation de cristaux très humides a été suivie à la thermobalance. La figure 15 représente la courbe obtenue avec une vitesse

TABLEAU VII

*Solubilité du diborate de lithium*  
(pour-cent en poids de sel anhydre).

t° C . . . . .	0	10	20	25	28	30	34,5	40
Ce travail . .	2,50	—	2,75	2,90	2,95	3,05	3,10	3,21
Reburn et Gale .	2,20	2,50	2,81	—	—	3,01	—	3,26

t° C . . . . .	45,9	56,1	60	61	65	76,5	80	100
Ce travail . .	3,41	3,67	—	3,80	3,96	4,30	4,40	5,50
Reburn et Gale .	—	—	3,76	—	—	—	4,35	5,17

d'échauffement de 12° par heure. Un seul palier très net met le diborate de lithium trihydraté en évidence. En réalité, la perte de poids située avant le palier est la superposition de deux phénomènes : le départ de l'humidité et la première étape de déshydratation correspondant à la décomposition du  $4 \text{ H}_2\text{O}$  en  $3 \text{ H}_2\text{O}$ .

Les diagrammes de poudres de ces deux borates sont placés à la fin du mémoire à côté de celui du diborate complètement déshydraté. Les diagrammes des borates anhydre et tétrahydraté s'obtiennent très facilement. Ce dernier est d'ailleurs mentionné dans le fichier de l'A. S. T. M. <sup>(12)</sup>, mais avec un nombre de molécules erroné. Le diagramme du diborate trihydraté n'a pu être obtenu seul ; ses raies sont toujours accompagnées de celles du diborate anhy-

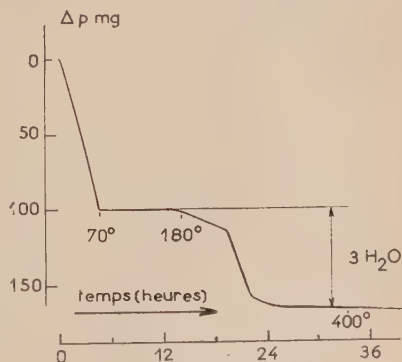


Fig. 15. — Système binaire :  
 $\text{H}_2\text{O} - 2 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ .  
Courbe thermogravimétrique.

dre. Le cliché 12 donne un des aspects de la superposition des deux diagrammes ; d'autres clichés montrent, par les intensités variables des raies, des proportions différentes de trihydrate et d'anhydre dans les mélanges exposés aux rayons X. D'une manière générale, un produit ayant la composition chimique du  $3 \text{ H}_2\text{O}$  fournit les raies du tétrahydrate. Il semble que le diborate à  $3 \text{ H}_2\text{O}$ , de nature microcristalline, se réhydrate en grande partie quand il est au contact de l'air humide pendant les opérations de mise en place dans l'appareil.

**23. Le pentaborate de lithium décahydraté ; détermination de la limite de congruence de la solubilité.** — Le pentaborate de lithium à  $10 \text{ H}_2\text{O}$  est parmi les borates hydratés de lithium le seul ayant une solubilité non congruente. Au paragraphe 16, j'ai mentionné les difficultés rencontrées lors de la préparation de ce sel. Une étude systématique de la composition de la phase solution saturée à la fois en acide borique et en pentaborate a été entreprise en fonction de la température. Les résultats rassemblés dans le tableau VIII permettent de construire la courbe donnant le lieu de ces solutions (en abscisses le pourcentage en oxyde de lithium ; en ordonnées le pourcentage en anhydride borique). Cette courbe coupe la droite qui matérialise la direction du pentaborate de lithium. Les coordonnées de ce point d'intersection sont les suivantes :  $\text{Li}_2\text{O} = 1,42$  et  $\text{B}_2\text{O}_3 = 16,5$ . En portant sur deux autres graphiques : teneur en  $\text{Li}_2\text{O}$  en fonction de la température, et teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$  en fonction de la température, on peut lire les valeurs des températures auxquelles correspondent les coordonnées obtenues précédemment. Une moyenne de ces lectures fournit la valeur de  $37,5 \pm 1^\circ$ . C'est donc au-dessus de  $37,5$  que le pentaborate de lithium possède une solubilité congruente. Reburn et Gale<sup>(80)</sup> ont fourni la température de  $40,5$ .

TABLEAU VIII

*Composition des solutions saturées en acide borique et pentaborate de lithium décahydraté.*

$t^\circ \text{C}$ . . . .	22,6	30	45,9	56	80	100
$\text{Li}_2\text{O}$ p. 100 . .	1,22	1,31	1,53	1,69	2,14	2,40
$\text{B}_2\text{O}_3$ p. 100 . .	12,70	14,50	18,50	21,40	28,80	33,0

La présence des deux phases cristallisées : acide borique et penta-

borate de lithium en équilibre avec la solution a été obtenue en travaillant avec un grand excès de ces deux solides.

24. Le système binaire eau-pentaborate de lithium. — Les équilibres solide-liquide étudiés au-dessus de  $37^{\circ}5$  sont représentés figure 16. Deux hydrates apparaissent, ce sont les pentaborates décahydraté et monohydraté. Ce dernier composé est nouveau.

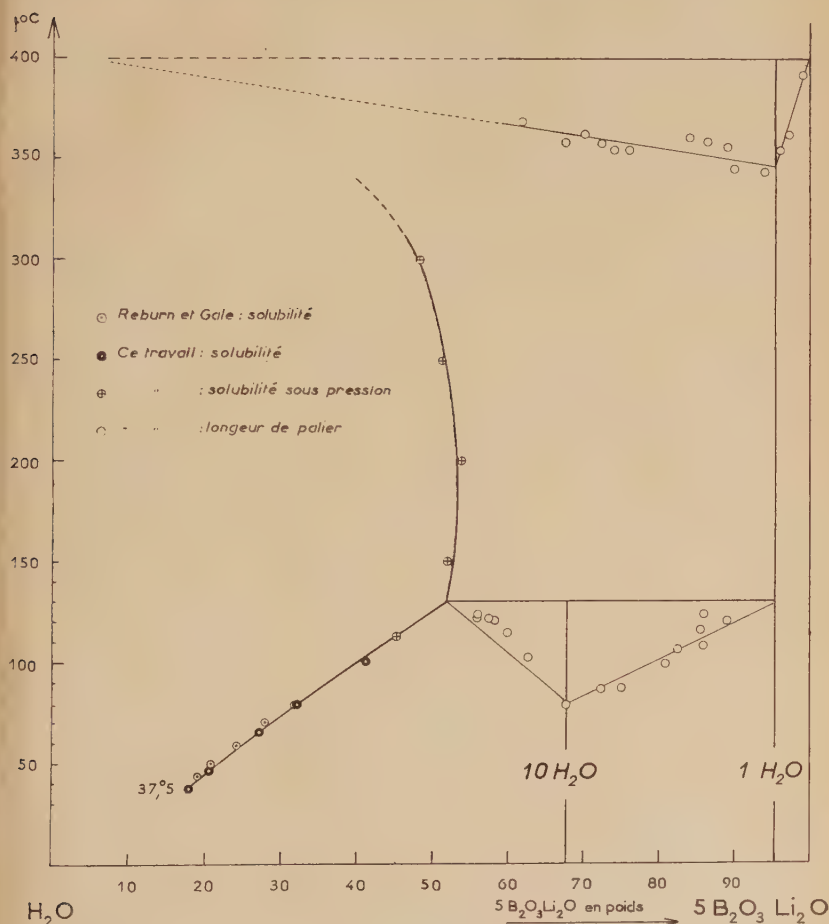


Fig. 16. — Système binaire  $\text{H}_2\text{O} - 5 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ .

Le pentaborate de lithium à  $10 \text{H}_2\text{O}$  est en équilibre avec les solutions saturées jusqu'à la température de  $130^{\circ}$  ; il se décompose alors

pour donner directement le monohydrate et une solution de composition pondérale : 52 p. 100 de pentaborate anhydre. Cette transition est mise en évidence par l'étude calorimétrique des paliers d'invariance (analyse thermique sous pression), et par l'intersection des branches de liquidus relatives au décahydrate et au monohydrate.

Au-dessus de  $130^{\circ}$  et jusqu'à  $400^{\circ}$ , c'est le monohydrate qui participe aux équilibres liquide-solide. La solubilité décroît alors ; elle est voisine de zéro lorsqu'à  $400^{\circ}$  le monohydrate donne le pentaborate

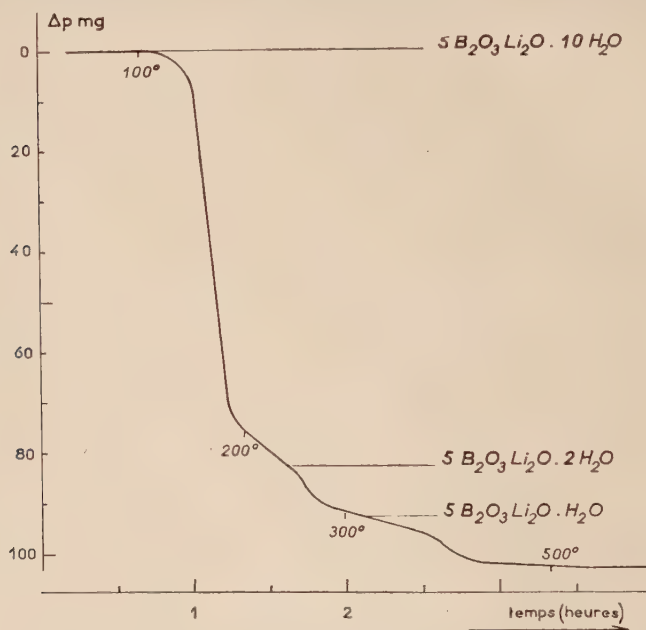


Fig. 17. — Système binaire  $\text{H}_2\text{O} - 5 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ . Courbe thermogravimétrique.

anhydre. Ce résultat est en accord avec l'extrapolation à partir des longueurs des paliers  $400^{\circ}$  sur le graphique de Tammann (fig. 16).

La figure 16 porte les valeurs des solubilités effectuées sous la pression atmosphérique et sous pression ; les données fournies par Reburn et Gale <sup>(80)</sup> y sont également. Le tableau IX rassemble tous ces résultats.

L'étude thermogravimétrique du pentaborate de lithium décahydraté montre un départ important d'eau dès la température de  $110^{\circ}$  (fig. 17). Vers  $200^{\circ}$ , un changement de vitesse se manifeste dans la déshydratation et un palier semble apparaître pour la composition du  $2 \text{H}_2\text{O}$ . Un tel hydrate, comme on l'a vu, ne semble pas participer aux équilibres liquide-solide. De plus, les produits de déshydratation



TABLEAU IX

*Solubilité du pentaborate de lithium*  
(pour-cent en poids de sel anhydre).

° C . . . . .	37,5	45	45,9	50	60	65	70
Ce travail . . .	17,90	—	20,60	—	—	27,05	—
Reburn et Gale .	—	19,27	—	20,88	24,84	—	27,98

° C . . . . .	80	100	150	200	250	300
Ce travail . . .	32,25	41,20	51,40*	50,80*	53,50*	48,0*
Reburn et Gale .	31,79	—	—	—	—	—

\* Mesures de solubilité sous pression.

ayant la composition chimique du  $2 \text{ H}_2\text{O}$  ne fournissent pas de raies nouvelles à l'examen radiocristallographique.

Un second palier de thermogravimétrie se manifeste pour la composition du  $1 \text{ H}_2\text{O}$  ; puis la déshydratation devient totale vers  $500^\circ$  pour la vitesse d'échauffement de  $150^\circ$  par heure. Un régime de chauffage plus lent, par exemple  $12^\circ$  par heure, n'améliore pas l'aspect des accidents observés sur la courbe de déshydratation.

Le dihydrate du pentaborate de lithium ne semble donc pas appartenir aux équilibres liquide-solide du système binaire. Cependant, son existence paraît assez probable par analogie avec les hydrates correspondants des pentaborates de sodium et de potassium. Il est possible qu'il soit métastable dans le système binaire eau-pentaborate de lithium et qu'il ne se manifeste qu'au cours de la déshydratation par simple chauffage. La légère bosse montrée par la courbe thermogravimétrique semble indiquer qu'il se forme partiellement vers  $200^\circ$ . L'absence mentionnée plus haut de raies caractéristiques dans le diagramme de poudres des produits déshydratés n'exclut pas son existence. En effet, on peut admettre qu'il se forme en petite quantité et dans un état trop microcristallin pour que la diffraction des rayons X fournissent des raies intenses ; les diagrammes ne montrent alors nettement que les raies du décahydrate qui subsiste encore et celles du monohydrate formé de façon concomitante.

## CHAPITRE VI

## Les borates de sodium.

Bien que la bibliographie fournisse des renseignements plus abondants sur les borates de sodium que sur ceux de lithium, de nombreux points restaient encore à préciser. Ainsi, aucun travail n'avait été entrepris sur ces borates aux températures supérieures à celles des points d'ébullition des solutions saturées.

Je me suis appliqué à l'établissement des équilibres liquide-solide dans les systèmes binaires eau-monoborate de sodium et eau-pentaborate de sodium. Le système eau-diborate de sodium ne sera pas examiné ici car son étude est inachevée ; je me suis heurté dans ce cas à des difficultés dues à l'existence d'équilibres probablement métastables.

25. Le système binaire eau-monoborate de sodium. — Le système eau-monoborate de sodium a été étudié par analyse thermique

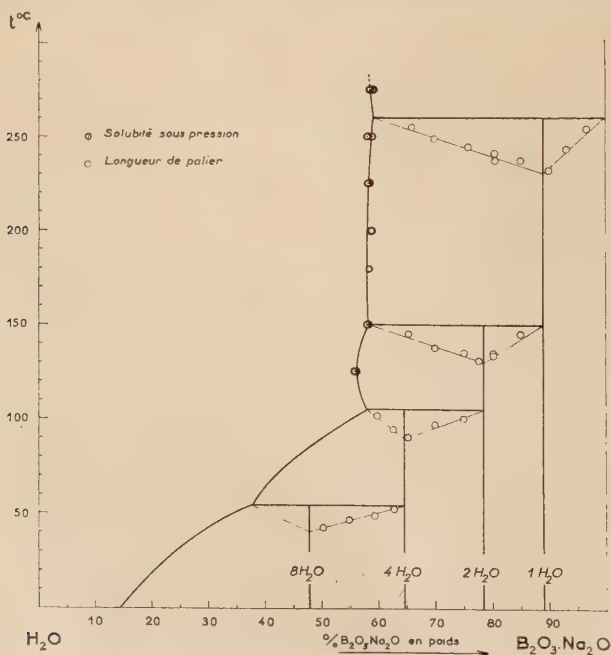


Fig. 18. — Système binaire  $\text{H}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ .

sous pression ; les premiers résultats ont fait l'objet d'une publication en collaboration avec M. Rollet <sup>(33)</sup>. Des mesures de solubilité sous pression sont venues compléter ce travail en permettant de tracer les branches de liquidus. Cet ensemble de résultats est porté sur le diagramme de la figure 18. Quatre hydrates du monoborate de sodium apparaissent avec 8, 4, 2 et 1 molécules d'eau.

En 1939, Blasdale et Slausky <sup>(36)</sup> ont indiqué que le monoborate à 8 molécules d'eau se décompose à 54° pour donner le tétrahydrate et une solution à 37,85 p. 100 ; la solubilité de ce borate a été mesurée jusqu'à 100° où elle atteint la valeur de 55,60 p. 100. Au-dessus de 100°, aucune détermination n'a été faite ; or, le tétrahydrate en équilibre avec les solutions saturées au-dessus de 54° se décompose déjà à 105° ; les produits formés sont le dihydrate et une solution à 58 p. 100. Cette transition, non encore signalée, est mise en évidence par analyse thermique et se trouve confirmée par l'intersection des branches de solubilités relatives au tétrahydrate et au dihydrate.

La figure 19 donne une courbe d'analyse thermique à l'échauffement d'un produit ayant la composition du 4 H<sub>2</sub>O. En plus du palier 105°, on voit apparaître des paliers à 155° et à 260°.

Le monoborate de sodium à 2 molécules d'eau est nettement caractérisé par l'étude calorimétrique des longueurs de paliers (voir fig. 18). Ce dihydrate donne lieu, à 155°, à une réaction de transition pour former le monohydrate et une solution à 58,2 p. 100. Ce monoborate à 1 H<sub>2</sub>O est en équilibre avec les solutions saturées au-dessus de 155°. Enfin, ce dernier se décompose à 260° pour amener la formation du monoborate anhydre et d'une solution à 59,5 p. 100.

Les résultats des mesures de solubilité sous pression sont groupés dans le tableau X (p. 388).

L'étude thermogravimétrique du monoborate de sodium à 8 H<sub>2</sub>O conduit à des résultats particulièrement nets. La courbe réalisée avec une vitesse d'échauffement de 30° par heure est représentée sur la figure 20. On distingue trois paliers formant étape au cours de la

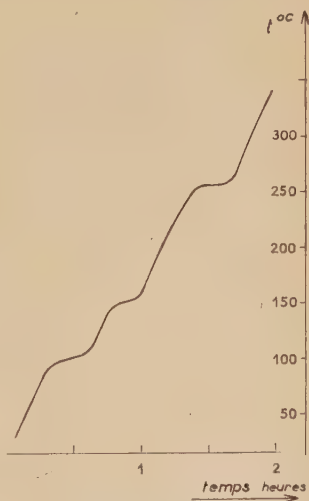


Fig. 19. — Système binaire :  
H<sub>2</sub>O — B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Na<sub>2</sub>O.

TABLEAU X

*Solubilité sous pression du monoborate de sodium.*

Température	P. 100 en poids monoborate de sodium anhydre	Phases solides
125	56,20	$B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 2H_2O$
150	58,30	$B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 2H_2O$
180	58,75	$B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot H_2O$
200	58,95	"
225	56,60	"
250	58,50	"
275	59,50	$B_2O_3 \cdot Na_2O$

déshydratation et correspondant aux hydrates en 4, 2 et 1  $H_2O$  dont les formules se trouvent ainsi confirmées.

Comme on l'a vu chapitre premier, Sborgi [(24) et (25)] a signalé dans le ternaire  $H_2O - Na_2O - B_2O_3$  une phase solide  $B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot H_2O$

qui se manifeste sur les isothermes  $60^\circ$  et  $90^\circ$ . Il est assez surprenant que le monohydrate qui n'intervient dans le système binaire qu'au-dessus de  $155^\circ$  puisse déjà se former à  $60^\circ$  dans le système ternaire. Il s'agit très probablement de l'hydrate 2  $H_2O$  ; le péritectique binaire relatif à l'apparition de cet hydrate ( $105^\circ$ ) s'abaisse alors au-dessous de  $60^\circ$  dans les régions alcalines du système ternaire. Sborgi a fait appel à la méthode des « restes » pour caractériser le monohydrate ; le prélèvement de ces « restes » à  $60^\circ$  et à  $90^\circ$  a dû être

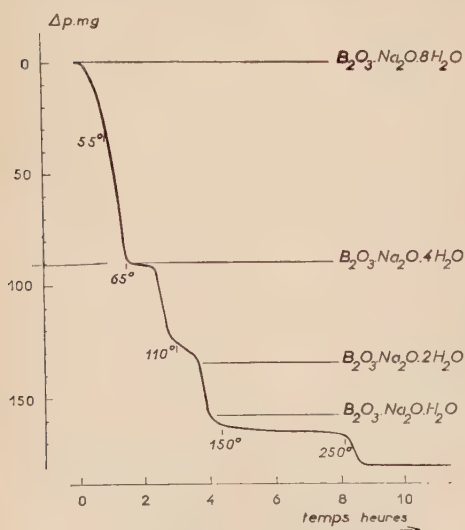


Fig. 20. — Système binaire  $H_2O - B_2O_3 \cdot Na_2O$ .  
Courbe thermogravimétrie.

défectueux et déplacer le point de convergence des directions point solution-point reste.

Les diagrammes de poudres des quatre hydrates du monoborate

sont groupés à la fin de ce mémoire. Seuls ceux du 2  $\text{H}_2\text{O}$  et du 1  $\text{H}_2\text{O}$  sont nouveaux. L'examen a permis de rendre compte de l'isomorphisme des tétrahydrates des monoborates de sodium et de lithium.

26. **Le système binaire eau-pentaborate de sodium.** — Étudié seulement par analyse thermique sous pression, le système eau-pentaborate de sodium, représenté sur la figure 21, montre deux hydrates.

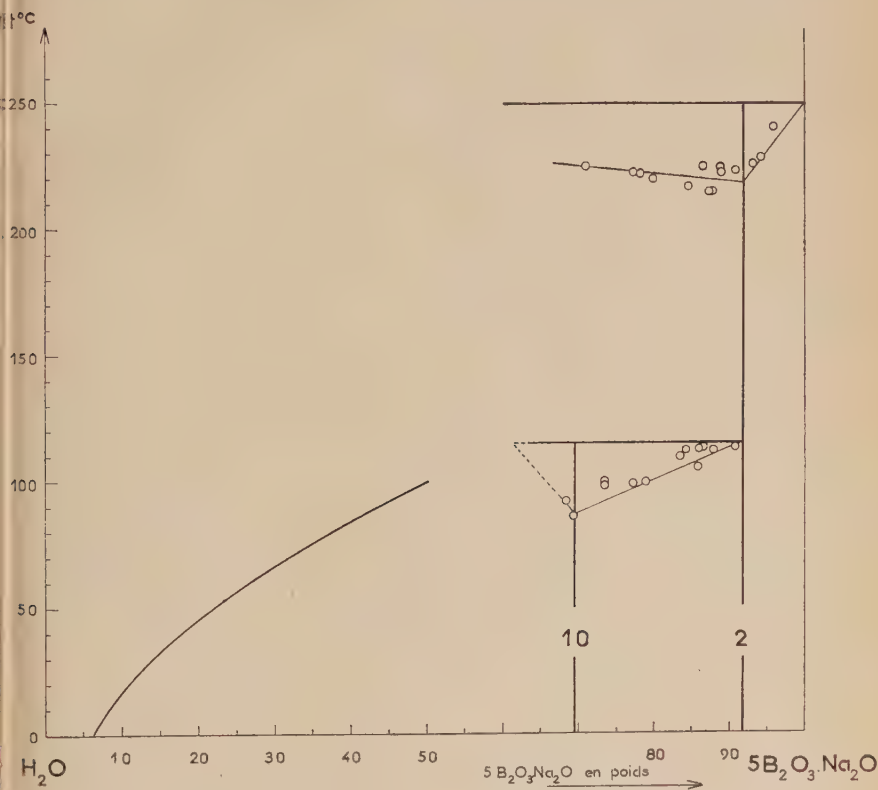


Fig. 21. — Système binaire  $\text{H}_2\text{O}$  —  $5 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ .

l'un à 10  $\text{H}_2\text{O}$ , l'autre à 2  $\text{H}_2\text{O}$ . Ces deux composés étaient d'ailleurs connus <sup>(49)</sup> ; cependant, l'étude des équilibres liquide-solide était limitée à 109°6, température d'ébullition normale de la solution saturée.

Le pentaborate de sodium décahydraté se décompose dès 100° ; les produits formés sont une solution à 65 p. 100 et le pentaborate



à 2 H<sub>2</sub>O. Ces résultats ont été établis par Rollet et Peng <sup>(49)</sup>. J'ai également obtenu cette transition mais à une température légèrement supérieure.

Le pentaborate de sodium dihydraté est en équilibre avec les solutions saturées jusqu'à 255°. L'interprétation du graphique de Tamman devient assez difficile. Si la formule du dihydrate apparaît clairement, la nature du pentaborate formé à 255° lors de la transition reste cependant incertaine. D'après le graphique que l'on peut construire à partir des longueurs des paliers d'invariance, on pourrait opter en faveur du pentaborate anhydre (ce qui a été fait sur la figure 21), mais il semble peu probable d'avoir déjà le pentaborate de sodium anhydre à 255°. De plus, de petits accidents apparaissent régulièrement vers 350° sur la courbe d'analyse thermique ; ils n'ont pas donné de résultats cohérents quant à l'étude calorimétrique. Ceci pourrait être l'apparition du pentaborate anhydre, ce qui impliquerait, entre 255° et 350°, l'existence d'un monohydrate.

L'étude thermogravimétrique de la déshydratation n'a conduit à aucun résultat clair. Le pentaborate décahydraté indique un départ d'eau important (environ les 7/10) qui se produit dès la température de 90°, puis se ralentit progressivement pour s'achever vers 500°.

Les diagrammes de poudres de ces deux pentaborates de sodium hydratés sont portés plus loin. A l'examen, le diagramme du pentaborate de sodium à 10 H<sub>2</sub>O montre une certaine analogie avec celui du pentaborate de lithium à 10 H<sub>2</sub>O.

**27. Les tétraborates de sodium et le pentaborate de sodium anhydres.** — Deux variétés de tétraborate de sodium anhydre ont été indiquées par Morey et Merwin <sup>(20)</sup>. Elles ont pu être préparées. La variété stable s'obtient par cristallisation du verre après recuit à des températures supérieures à 600°. La variété métastable se forme si les recuits ne dépassent pas cette température. Les diagrammes de poudres se trouvent à la fin du mémoire.

L'existence du pentaborate de lithium anhydre m'a incité à opérer de façon analogue avec le sel correspondant de sodium. Préparé par déshydratation du composé 5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Na<sub>2</sub>O.10 H<sub>2</sub>O, le produit anhydre a été étudié par analyse thermique (sous la pression atmosphérique). A l'échauffement, deux sortes de courbes apparaissent.

Le plus souvent, un seul accident thermique à 810° indique une fin de fusion qui se raccorde sensiblement à la branche de liquidus établie par d'autres auteurs <sup>[(19) et (20)]</sup> et relative au tétraborate stable de sodium.

Dans certains cas, après un recuit de plusieurs jours, le produit déshydraté donne un palier à 720° ; la fin de fusion s'observe ensuite.

Ceci peut s'interpréter en admettant la réaction de transition suivante :

pentaborate solide  $\rightleftharpoons$  tétraborate solide + liquide à 89 p. 100.

L'examen radiocristallographique confirme, en partie du moins, ces résultats. Le produit n'indiquant que la traversée de la branche de liquidus du tétraborate, révèle la présence du tétraborate (en général la variété métastable). Tandis que le produit qui montre sur la courbe d'analyse thermique le palier 720°, donne un diagramme de poudres où les raies des deux tétraborates sont absentes. Sur ce diagramme on trouve les raies correspondant au pentaborate de sodium à 2 H<sub>2</sub>O bien que le produit soit pratiquement anhydre. Il semble que le pentaborate de sodium anhydre est trop finement cristallisé pour donner lieu à des phénomènes de diffraction.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Le but de ce travail était l'étude des borates de lithium composés peu étudiés jusqu'ici.

L'examen du système binaire oxyde de lithium-anhydride borique a permis de mettre en évidence un certain nombre de borates nouveaux dont la liste est fournie plus loin.

L'étude a été poursuivie du côté des borates hydratés. Le système ternaire eau-oxyde de lithium-anhydride borique a été abordé à trois températures et les systèmes binaires eau-borate ont été examinés jusqu'à des températures voisines de 400° (sous pression). La recherche des équilibres liquide-solide jusqu'à de telles températures permet de suivre la déshydratation jusqu'à l'obtention du borate anhydre. Des hydrates intermédiaires ont ainsi pu se manifester.

Pour établir une comparaison, ce travail a débordé sur les sels correspondants de sodium qui, en dépit de nombreuses publications les concernant, offraient encore bien des points mal connus. Seuls les monoborate et pentaborate de sodium ont été examinés ici.

Les phases solides qui ont été mises en évidence dans les différents systèmes par application de la loi des phases ont été soumises au contrôle de l'examen radiocristallographique. Les espèces chimiques nouvelles qui ont été identifiées au cours de ce travail sont les suivantes :

### 1) Borates anhydres :

monoborate de lithium tribasique : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3 Li<sub>2</sub>O ;

diborate de lithium tribasique : 2 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3 Li<sub>2</sub>O ;

triborate de lithium : 3 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Li<sub>2</sub>O ;

tétraborate de lithium : 4 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Li<sub>2</sub>O  $\alpha$  ;

tétraborate de lithium : 4 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Li<sub>2</sub>O  $\beta$  ;

pentaborate de lithium : 5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Li<sub>2</sub>O.

A cette liste, il faut peut-être ajouter un pentaborate de sodium anhydre qui se décompose à 720° avant de fondre. Mais il n'a pas été possible de le caractériser par l'examen radiocristallographique. On doit noter qu'un tétraborate de lithium avait été signalé par Le Chatelier qui s'était contenté d'analyser des cristaux extraits d'une masse après fusion.

2) *Borates hydratés :*

monoborate de lithium monohydraté :  $B_2O_3 \cdot Li_2O \cdot H_2O$  ;  
 diborate de lithium tétrahydraté :  $2 B_2O_3 \cdot Li_2O \cdot 4 H_2O$  ;  
 diborate de lithium trihydraté :  $2 B_2O_3 \cdot Li_2O \cdot 3 H_2O$  ;  
 pentaborate de lithium monohydraté :  $5 B_2O_3 \cdot Li_2O \cdot H_2O$  ;  
 monoborate de sodium dihydraté :  $B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 2 H_2O$  ;  
 monoborate de sodium monohydraté :  $B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot H_2O$ .

TABLEAU XI

Systèmes binaires	Nature de l'équilibre invariant	Phases solides	T° C	Comp. pondérales
$Li_2O - B_2O_3$	transition eutectique sta. eutectique mét. transition transition transition sta. transition mét. transition	$B_2O_3 \cdot 3Li_2O + Li_2O$	695	50,8
		$B_2O_3 \cdot 3Li_2O + 2B_2O_3 \cdot 3Li_2O$	630	54,6
		$B_2O_3 \cdot 3Li_2O + B_2O_3 \cdot Li_2O$	610	55,7
		$2B_2O_3 \cdot 3Li_2O + B_2O_3 \cdot Li_2O$	685	58,4
		$3B_2O_3 \cdot Li_2O + 2B_2O_3 \cdot Li_2O$	840	91,4
		$4B_2O_3 \cdot Li_2O \alpha + 3B_2O_3 \cdot Li_2O$	790	95,0
		$4B_2O_3 \cdot Li_2O \beta + 2B_2O_3 \cdot Li_2O$	730	96,4
		$5B_2O_3 \cdot Li_2O + 4B_2O_3 \cdot Li_2O \beta$	475	99,5
$H_2O - B_2O_3 \cdot Li_2O$	transition transition	borate $4H_2O +$ borate $1H_2O$	150	8,75
		borate $1H_2O +$ borate anh.	240	3,0
$H_2O - 2B_2O_3 \cdot Li_2O$	transition transition	borate $4H_2O +$ borate $3H_2O$	150	10,0
		borate $3H_2O +$ borate anh.	260	—
$H_2O - 5B_2O_3 \cdot Li_2O$	transition transition	borate $10H_2O +$ borate $1H_2O$	130	52,0
		borate $1H_2O +$ borate anh.	400	—
$H_2O - B_2O_3 \cdot Na_2O$	transition transition transition	borate $4H_2O +$ borate $2H_2O$	105	58,0
		borate $2H_2O +$ borate $1H_2O$	155	58,2
		borate $1H_2O +$ borate anh.	260	59,5
$H_2O - 5B_2O_3 \cdot Na_2O$	transition transition	borate $2H_2O +$ borate $1H_2O$	255	—
		borate $1H_2O +$ borate anh.	350	—

Il faut signaler qu'un diborate de lithium hydraté a déjà été mis en évidence par Reburn et Gale qui m'ont devancé de quelques semaines. Cependant, ces auteurs ont confondu les deux hydrates à 4 et 3  $\text{H}_2\text{O}$ . Une remarque analogue est à formuler sur le monoborate de sodium dihydraté ; celui-ci avait été mis en évidence par Sborgi qui lui avait attribué une formule inexacte ( $1 \text{ H}_2\text{O}$ ).

— Il est possible d'ajouter encore à cette liste un pentaborate de sodium monohydraté entrevu au cours de ce travail mais non formellement caractérisé.

— De nombreux équilibres invariants appartenant à des systèmes binaires ont été reconnus ici pour la première fois. Ils sont réunis dans le tableau XI avec l'indication des coordonnées du point caractéristique figurant au diagramme d'équilibre. Tous les points de transition appartenant aux systèmes binaires renfermant l'eau ont été obtenus sous pression.

D'autres équilibres invariants déjà signalés dans la littérature scientifique ont été examinés et précisés.

Au cours de ce travail, une technique d'analyse thermique sous pression a été mise au point. Elle permet d'étudier la déshydratation en présence de la phase liquide.

Un appareillage de mesure des solubilités sous pression a été réalisé. Il a été conçu pour assurer une agitation efficace et une séparation commode des phases.

*(Laboratoire de Chimie Minérale du Professeur CHRÉTIEN,  
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5<sup>e</sup>).*





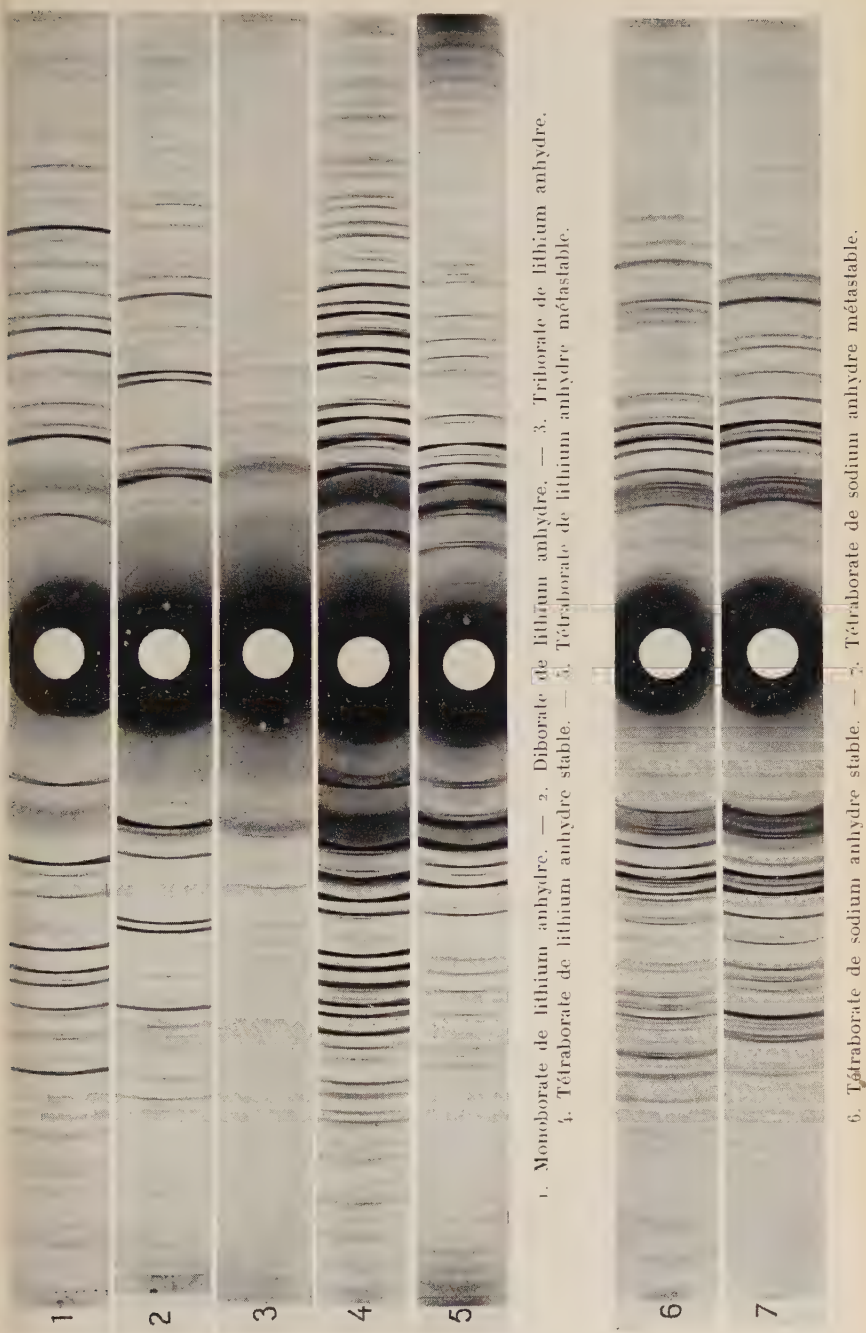
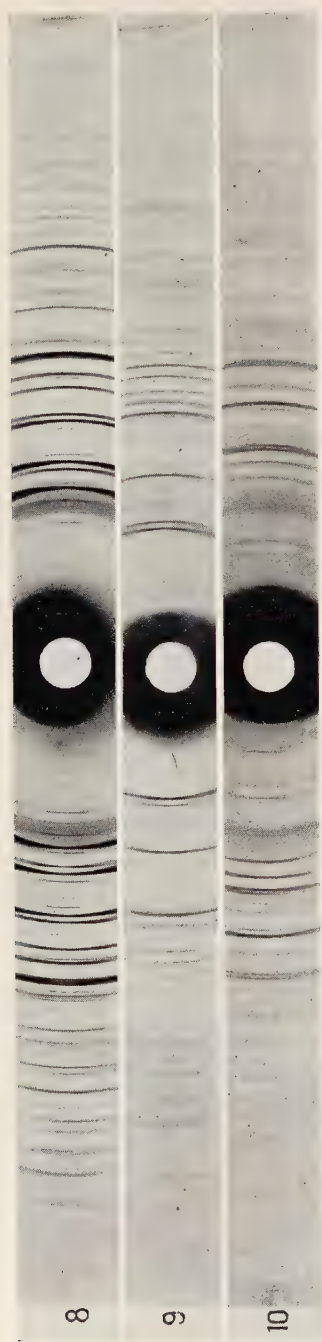
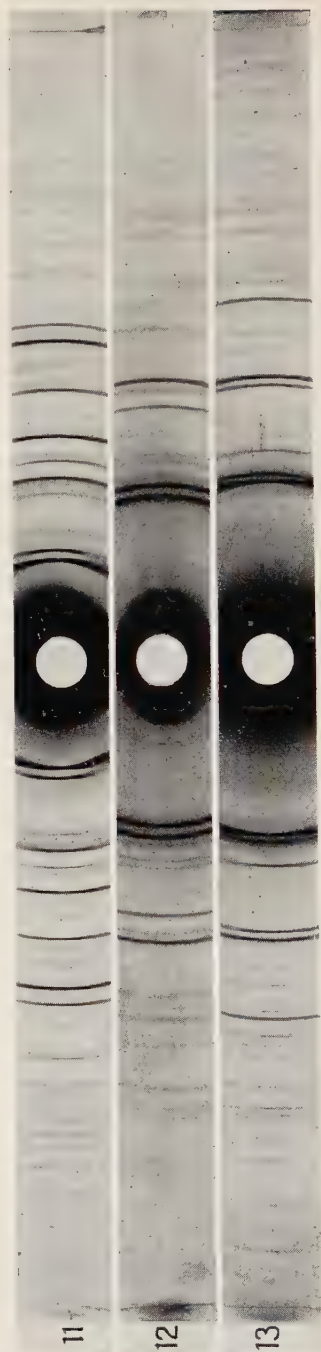


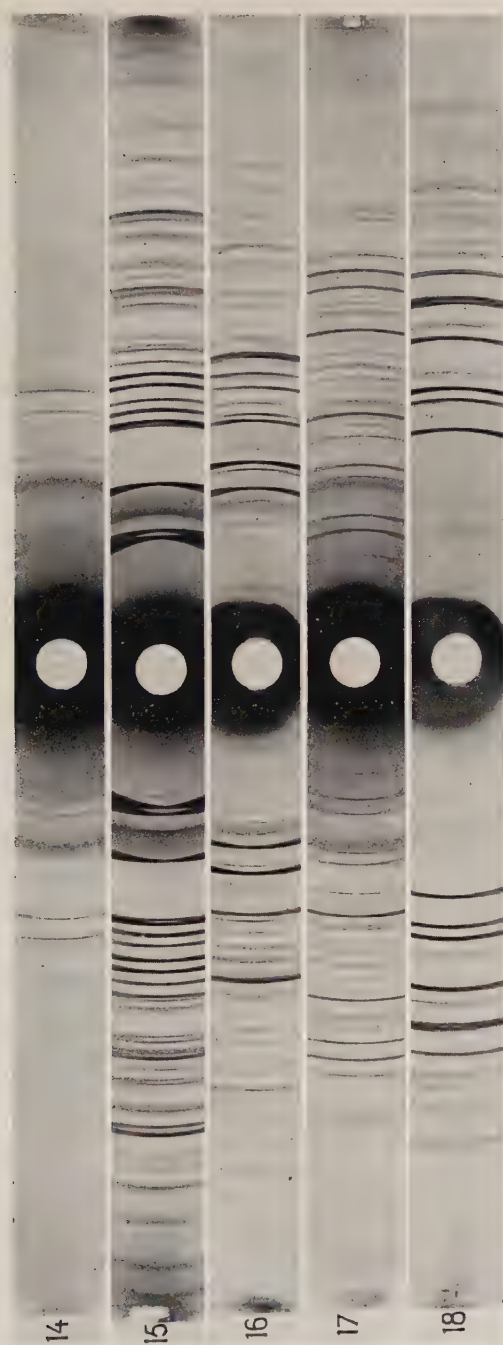
PLANCHE I (suite)



8. Monoborate de lithium à 16 H<sub>2</sub>O. — 9. Monoborate de lithium à 4 H<sub>2</sub>O. — 10. Monoborate de lithium à 1 H<sub>2</sub>O.

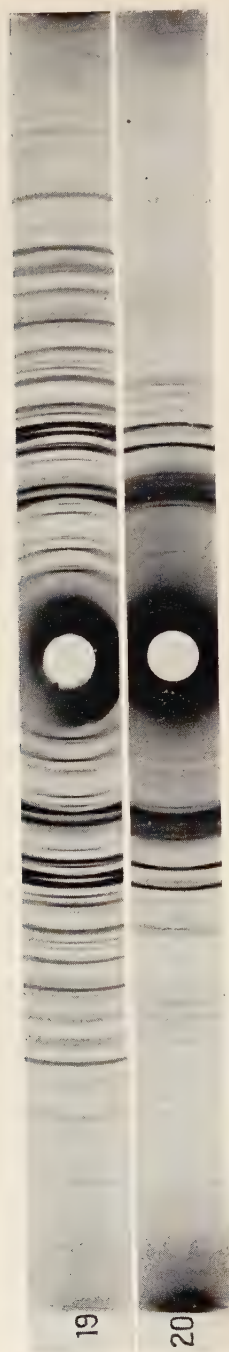


11. Diborate de lithium à 4 H<sub>2</sub>O. — 12. Diborate de lithium à 3 H<sub>2</sub>O en présence de diborate anhydre. — 13. Diborate de lithium anhydre.



14. Monoborate de sodium à  $8 \text{ H}_2\text{O}$ . — 15. Monoborate de sodium à  $4 \text{ H}_2\text{O}$ . — 16. Monoborate de sodium à  $2 \text{ H}_2\text{O}$ .  
 17. Monoborate de sodium à  $1 \text{ H}_2\text{O}$ . — 18. Monoborate de sodium anhydre.

PLANCHE II (suite)



19. Pentaborate de lithium à 10 H<sub>2</sub>O.

20. Pentaborate de lithium à 1 H<sub>2</sub>O.



21. Pentaborate de sodium à 10 H<sub>2</sub>O.

22. Pentaborate de sodium à 1 H<sub>2</sub>O.

# PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES DES OXYDES DE PLOMB (\*)

Par MAGDELEINE MACHTINGER-CONVERS

## INTRODUCTION

Les réactions électrochimiques, si elles étaient rapides, pourraient être prévues théoriquement à partir des valeurs des potentiels normaux d'oxydo-réduction.

Mais, du fait de la lenteur de ces réactions, il devient nécessaire, pour prévoir les phénomènes, de connaître les courbes intensité-potentiel caractéristiques de chaque système oxydo-réducteur à une électrode donnée, ces courbes représentant en fait la variation de la vitesse de réaction avec le potentiel imposé.

Nous nous sommes proposé l'étude de telles courbes intensité-potentiel dans un double but : étudier les systèmes oxydo-réducteurs du plomb et déterminer le domaine de potentiels explorable en solution aqueuse pour différentes électrodes.

**Équations des courbes intensité-potentiel.** — Deux cas doivent être distingués suivant que les réactions sont rapides ou lentes.

L'équation de Nernst, complétée par l'application de la loi de diffusion de Fick, peut permettre de tracer *a priori* les courbes intensité-potentiel dans les cas de réactions rapides.

Dans les cas de réactions lentes, plusieurs auteurs ont établi une formule rendant compte des variations de la densité de courant en fonction du potentiel imposé et mettant en jeu un certain nombre de grandeurs caractéristiques de chaque système oxydo-réducteur.

Ces grandeurs sont : la surtension qui peut être définie comme la différence entre les valeurs des potentiels observés, pour une même densité de courant, d'une part, sur la courbe intensité-potentiel expérimentale, d'autre part, sur la courbe théorique déterminée à partir de l'équation de Nernst; la densité de courant  $i_0$  théorique pour un potentiel

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 7 décembre 1960 devant la Commission d'examen.



égal au potentiel normal du système et pour des activités de l'oxydant ou du réducteur égales à l'unité; les coefficients de transfert  $\alpha$  et  $\beta$ .

Cependant les systèmes oxydo-réducteurs sont le plus souvent intermédiaires entre systèmes lents et systèmes rapides. Dans ce cas, s'il est toujours possible de déterminer les valeurs de la surtension et de la densité de courant  $i_0$ , il devient très difficile de calculer les coefficients de transfert et les courbes intensité-potentiel ne peuvent plus être représentées par une relation simple entre la densité de courant et le potentiel. C'est donc alors uniquement l'expérience qui nous permet de connaître la forme et la position des courbes intensité-potentiel.

**Notion d'électro-activité.** — Dans un solvant donné, les oxydants et les réducteurs peuvent se comporter de trois manières différentes :

— ils réagissent chimiquement sur le solvant, il n'est donc pas possible de les avoir en solution dans ce solvant ;

— ils sont respectivement réduits ou oxydés à des potentiels supérieurs ou inférieurs aux potentiels de réduction ou d'oxydation du solvant. Il est possible de tracer leurs courbes intensité-potentiel ;

— ils sont respectivement réduits ou oxydés à des potentiels inférieurs ou supérieurs aux potentiels de réduction ou d'oxydation du solvant. Il n'est alors plus possible de tracer les courbes intensité-potentiel.

Les corps pour lesquels les courbes intensité-potentiel peuvent être tracées sont appelés corps électro-actifs.

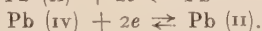
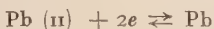
La nature de l'électrode peut aussi intervenir : en effet elle peut être oxydée ou réduite plus facilement que le solvant. L'électro-activité des oxydants et des réducteurs sera donc définie dans ce cas par rapport aux courbes intensité-potentiel d'oxydation ou de réduction de l'électrode.

La connaissance des courbes intensité-potentiel d'oxydation et de réduction du solvant et de l'électrode permet donc de déterminer le domaine de potentiels dans lequel il est possible de tracer des courbes intensité-potentiel.

## CHAPITRE PREMIER

### Systèmes oxydo-réducteurs du plomb en fonction du pH.

**Introduction.** — Deux degrés d'oxydation du plomb sont connus :  $+2$  et  $+4$ . Il existe donc théoriquement deux systèmes oxydo-réducteurs à étudier que l'on peut représenter par les deux réactions électro-chimiques suivantes :



Suivant la valeur du  $pH$ , le plomb existe sous différentes formes et ceci pour chaque degré d'oxydation.

Pb (II) peut être : soit sous forme d'ions  $\text{Pb}^{2+}$ , pour des  $pH$  inférieurs à 7, ou  $\text{HPbO}_2^-$  (ou  $\text{PbO}_2^{2-}$ ), pour des  $pH$  supérieurs à 12 —, soit sous forme d'oxyde  $\text{PbO}$ , pour les  $pH$  intermédiaires. D'autre part, Pb (IV) est sous forme d'oxyde  $\text{PbO}_2$  pratiquement dans tout le domaine de  $pH$  : ce n'est qu'en milieu très alcalin, pour des  $pH$  supérieurs à 14, que l'oxyde  $\text{PbO}_2$  peut se dissoudre sous forme d'ion  $\text{HPbO}_3^-$  ou  $\text{PbO}_3^{2-}$ .

Cependant, deux autres oxydes de plomb sont connus, qui correspondent à des degrés d'oxydation intermédiaires entre 2 et 4 : ce sont  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  qui correspond au degré 3 et  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  qui correspond au degré 8/3. En réalité, ce sont des oxydes mixtes qui correspondent à un mélange des oxydes  $\text{PbO}$  et  $\text{PbO}_2$ .

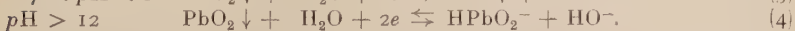
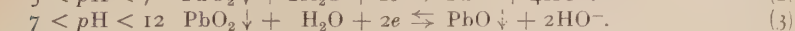
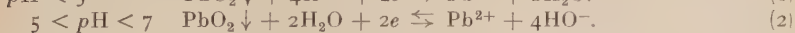
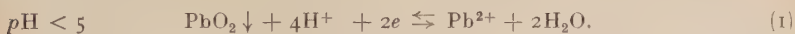
$\text{Pb}_3\text{O}_4$  est une forme bien connue : le minium, alors que l'existence de  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  est contestée, certains auteurs admettant la formation d'un autre oxyde de formule très voisine.

L'étude de ces oxydes intermédiaires présente des difficultés, du fait de leur structure même. Cependant l'électrochimie peut apporter des résultats intéressants, car elle permet de mettre en évidence les différents produits formés au cours d'une oxydation ou d'une réduction. La détermination des quantités d'électricité mises en jeu dans chaque réaction donne une possibilité de calculer le degré d'oxydation du plomb dans chaque composé formé.

Nous nous sommes donc proposé l'étude complète du diagramme des courbes intensité-potentiel du système Pb (II)/Pb (IV), ainsi que de tous les systèmes oxydo-réducteurs du plomb mettant en jeu des composés solides : métal ou oxydes.

### A. — Réduction de $\text{PbO}_2$ en ions.

**I. Etude théorique.** — Le degré d'oxydation du plomb (II) existant sous différentes formes suivant le  $pH$  du milieu, plusieurs réactions simples sont théoriquement possibles pour la réduction du dioxyde de plomb :

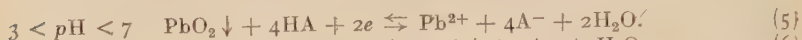


D'autre part, dans le cas d'un milieu neutre tamponné, nous devons considérer deux autres réactions obtenues en superposant aux réactions (1), (2) et (3) la réaction d'équilibre des deux constituants du tampon :



HA est un acide qui peut être une molécule, un cation ou un anion.

Nous avons donc les réactions électrochimiques :



Suivant que le système oxydo-réducteur est considéré comme rapide ou lent, on aboutit à deux équations théoriques différentes pour les courbes intensité-potentiel. Nous allons étudier successivement ces deux cas.

1) **Système rapide.** — Le potentiel d'oxydo-réduction est donné par la formule de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{|\text{Ox}|_e}{|\text{Red}|_e}$$

où  $E_0$  est le potentiel normal d'équilibre du système,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction,  $F$  le Faraday,  $|\text{Ox}|_e$  et  $|\text{Red}|_e$  les activités de l'oxydant et du réducteur au voisinage de l'électrode.

Nous allons appliquer cette relation aux différentes réactions données ci-dessus et en déduire la forme des courbes intensité-potentiel correspondant à chaque cas.

a) **RÉACTION (1).** — La formule de Nernst nous donne à la température de 20° C :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \log \frac{|\text{H}^+|_e^4}{|\text{Pb}^{2+}|_e}$$

L'activité de  $\text{PbO}_2$  est constante, elle intervient dans la valeur du potentiel normal  $E_0$ .

Pour la suite de notre étude, nous supposons que les activités sont égales aux concentrations.

Dans des conditions convenables, d'après la loi de diffusion de Fick, nous avons :

$$i = -k_{\text{H}^+} [|\text{H}^+|_s - |\text{H}^+|_e]$$

où  $|\text{H}^+|_s$  est la concentration de l'hydrogène dans la solution, et  $k_{\text{H}^+}$  un coefficient de proportionnalité relatif à l'hydrogène.

Convention de signe : les courants d'oxydation sont considérés comme positifs et les courants de réduction comme négatifs.

Lorsque  $|\text{H}^+|_e$  devient nulle, c'est-à-dire lorsqu'il arrive autant d'ions qu'il en disparaît à l'électrode, l'intensité du courant de réduction définit l'intensité de diffusion :

$$i_{\text{H}^+} = -k_{\text{H}^+} |\text{H}^+|_s$$

On en déduit :

$$|H^+|_e = \frac{i - i_{H^+}}{k_{H^+}}.$$

On calculerait de même :

$$|Pb^{2+}|_e = \frac{i_{Pb^{2+}} - i}{k_{Pb^{2+}}}$$

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \log \frac{k_{Pb^{2+}}}{k_{H^+}^4} + \frac{0,058}{2} \log \frac{(i - i_{H^+})^4}{i_{Pb^{2+}} - i}.$$

Si la réduction de  $PbO_2$  est réalisée en l'absence d'ions  $Pb^{2+}$ ,  $i_{Pb^{2+}}$  devient négligeable devant  $i$  et l'on a :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \log \frac{k_{Pb^{2+}}}{k_{H^+}^4} + \frac{0,058}{2} \log \frac{(i - i_{H^+})^4}{-i}.$$

Cette équation est valable en milieu acide dilué, c'est-à-dire pour des  $pH$  de 2 à 5 environ.

En milieu très acide ( $pH < 2$ ),  $i$  devient négligeable devant  $i_{H^+}$ . On a alors l'équation suivante :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \log k_{Pb^{2+}} - 0,116 pH + \frac{0,058}{2} \log \frac{1}{-i}.$$

Dans ce cas la position des courbes varie linéairement avec le  $pH$ , alors que dans le cas précédent le déplacement avec le  $pH$  est beaucoup plus complexe.

b) RÉACTION (2). — Nous avons ici :

$$E = E_1 + \frac{0,058}{2} \log \frac{1}{|Pb^{2+}|_e |HO^-|_e^4}.$$

Les potentiels normaux  $E_1$  et  $E_0$  ne sont pas indépendants : si nous considérons que les vitesses de formation et de dissociation de l'eau sont très grandes par rapport aux vitesses de réactions à l'électrode, les ions  $H^+$  et  $HO^-$  sont en équilibre au voisinage de l'électrode et l'on a :

$$K_{H_2O} = |H^+|_e |HO^-|_e.$$

D'autre part, le potentiel de l'électrode est donné par les relations suivantes :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \log \frac{|H^+|_e^4}{|Pb^{2+}|_e} = E_1 + \frac{0,058}{2} \log \frac{1}{|Pb^{2+}|_e |HO^-|_e^4}.$$

On en déduit :

$$E_1 = E_0 - 0,116 pK_{H_2O}.$$

En calculant de la même façon que ci-dessus les valeurs des concentrations à l'électrode et en supposant que l'on travaille toujours en l'absence d'ions  $\text{Pb}^{2+}$ , l'équation de la courbe intensité-potentiel est la suivante :

$$E = E_1 + \frac{0,058}{2} \log k_{\text{Pb}^{2+}} k_{\text{HO}^-}^4 + \frac{0,058}{2} \log \frac{1}{(-i)^5}.$$

La courbe obtenue ici a une pente moins forte que dans le cas d'un milieu très acide.

c) AUTRES RÉACTIONS. — Pour les quatre autres réactions possibles de réduction de  $\text{PbO}_2$ , des calculs analogues nous conduisent aux équations rassemblées dans le tableau ci-dessous :

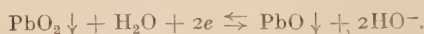
5 < pH < 7, milieu tamponné :



$$E = E_2 + \frac{0,058}{2} \log k_{\text{Pb}^{2+}} + \frac{0,058}{2} \log \frac{1}{-i}.$$

$$E_2 = E_0 - 0,116 \text{ pK}.$$

7 < pH < 12, milieu non tamponné :



$$7 < \text{pH} < 10, \quad E = E_3 + 0,058 \log k_{\text{HO}^-} + 0,058 \log \frac{1}{-i}.$$

$$10 < \text{pH} < 12 \quad E = E_3 + 0,058 \log k_{\text{HO}^-} - 0,058 \log (i_{\text{HO}^-} - i).$$

$$E_3 = E_0 + \frac{0,058}{2} \text{ps} - 0,116 \text{ pK}_{\text{H}_2\text{O}}.$$

$$s = |\text{Pb}^{2+}| |\text{HO}^-|^2 = 10^{-15,3}.$$

7 < pH < 12, milieu tamponné :



$$E = E_4.$$

$$E_4 = E_0 + \frac{0,058}{2} \text{ps} - 0,058 \text{ pK}_{\text{H}_2\text{O}} - 0,058 \text{ pK}.$$

$$K = \frac{|\text{H}^+| |\text{A}^-|}{|\text{HA}|}.$$

pH > 12 :



$$E = E_5 + \frac{0,058}{2} \log k_{\text{HPbO}_2^-} + \frac{0,058}{2} \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{0,058}{2} \text{pH} + \frac{0,058}{2} \log \frac{1}{-i}.$$

$$E_5 = E_0 + \frac{0,058}{2} \text{ps} - \frac{0,058}{2} \text{ps}' - \frac{3 \times 0,058}{2} \text{pK}_{\text{H}_2\text{O}}.$$

$$s' = |\text{HPbO}_2^-| |\text{H}^+| = 10^{-15}.$$

2) Système lent. — Soit la réaction suivante :





L'équilibre s'établissant très lentement, la densité de courant d'électrolyse est donnée par la formule :

$$i = i_0 |M|_e^m |N|_e^n e^{\frac{\beta n F}{RT} \eta}$$

où  $|M|_e$  et  $|N|_e$  sont les activités des composés M et N au voisinage de l'électrode ;  $\beta$  est le coefficient de transfert ;  $\eta$  la surtension :  $\eta = E - E_0$  ;  $i_0$  la densité de courant lorsque l'activité de M ou de N est égale à l'unité et lorsque le potentiel imposé à l'électrode est égal au potentiel normal d'équilibre du système :  $\eta = 0$ .

Si nous tenons compte de la vitesse des phénomènes de diffusion, nous avons :

$$i = k_M [|M| - |M|_e] ; \quad i_M = k_M |M|$$

où  $|M|$  représente l'activité de M dans la solution supposée homogène ;  $k_M$  le coefficient de proportionnalité relatif à M ;  $i_M$  le courant de diffusion.

On a de même :

$$i = k_N [|N| - |N|_e] ; \quad i_N = k_N |N|.$$

Nous pouvons alors facilement déduire de ces relations l'équation de la courbe intensité-potentiel :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{\beta n} \log \frac{k_M^m k_N^n}{i_0} + \frac{0,058}{\beta n} \log \frac{i}{(i_M - i)^m (i_N - i)^n}.$$

Cette équation correspond à la courbe d'oxydation ; on pourrait déterminer de la même manière la courbe de réduction :

$$E = E_0 - \frac{0,058}{\alpha n} \log \frac{k_A^a k_B^b}{i_0} + \frac{0,058}{\alpha n} \log \frac{(i - i_A)^a (i - i_B)^b}{i}.$$

Nous allons appliquer la relation trouvée aux différents cas de réduction de  $\text{PbO}_2$ .

—  $pH < 5$  : réaction (1) :

$$pH < 2 \quad E = E_0 + \frac{0,058}{2\alpha} \log i_0 - \frac{0,116}{\alpha} pH + \frac{0,058}{2\alpha} \log \frac{1}{i}.$$

$$2 < pH < 5 \quad E = E_0 + \frac{0,058}{2\alpha} \log \frac{i_0}{k_{H^+}^4} + \frac{0,058}{2\alpha} \log \frac{(i - i_{H^+})^4}{i}.$$

—  $5 < pH < 7$ , milieu non tamponné : réaction (2) :

$$E = E_1 + \frac{0,058}{2\alpha} \log i_1 + \frac{0,058}{2\alpha} \log \frac{1}{i}.$$

—  $5 < pH < 7$ , milieu tamponné : réaction (5) :

$$E = E_2 + \frac{0,058}{2\alpha} \log i_2 + \frac{0,116}{\alpha} \log |HA| + \frac{0,058}{2\alpha} \log \frac{1}{i}.$$

—  $7 < \text{pH} < 12$ , milieu non tamponné : réaction (3) :

$$7 < \text{pH} < 10 \quad E = E_3 + \frac{0,058}{2\alpha} \log i_3 + \frac{0,058}{2\alpha} \log \frac{1}{i}.$$

$$10 < \text{pH} < 12 \quad E = E_3 + \frac{0,058}{2\alpha} \log i_3 + \frac{0,058}{2\alpha} \log \frac{1}{i}.$$

—  $7 < \text{pH} < 12$ , milieu tamponné : réaction (6) :

$$E = E_4 + \frac{0,058}{2\alpha} \log i_4 + \frac{0,058}{\alpha} \log | \text{HA} | + \frac{0,058}{2\alpha} \log \frac{1}{i}.$$

—  $\text{pH} > 12$  : réaction (4) :

$$E = E_5 + \frac{0,058}{2\alpha} \log i_5 + \frac{0,058}{2\alpha} \log \frac{1}{i}.$$

II. Étude expérimentale. — a) Réduction de  $\text{PbO}_2$  à l'état d'ion  $\text{Pb}^{2+}$ .  
— Les courbes intensité-potential ont été étudiées dans les différents milieux suivants :  $\text{HClO}_4$  N,  $\text{HClO}_4$   $10^{-1}$  N,  $\text{HClO}_4$   $10^{-2}$  N,  $\text{NaNO}_3$  M, tampon pyridine-ion pyridinium (fig. 1).

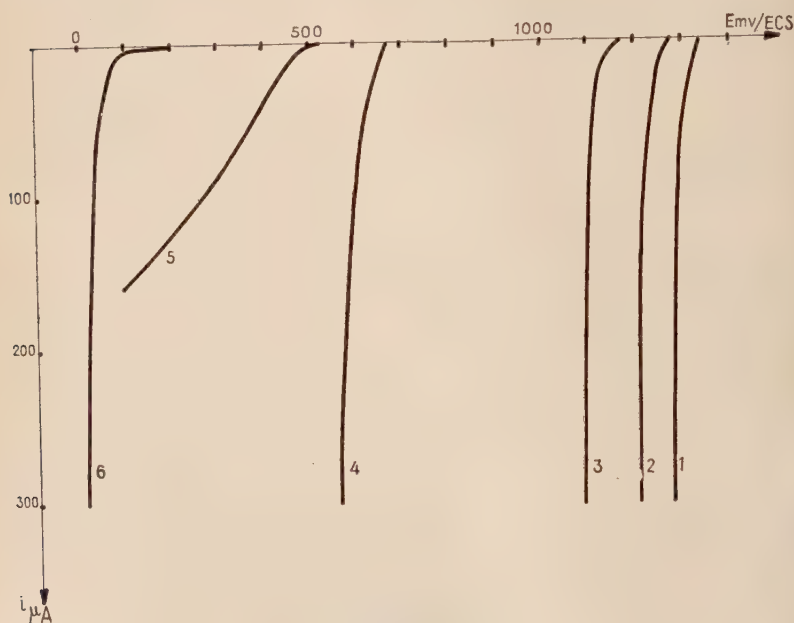


Fig. 1. — Courbes  $i$  —  $E$  expérimentales. Réduction de  $\text{PbO}_2$ .

- (1)  $\text{HClO}_4$  N ; (2)  $\text{HClO}_4$   $10^{-1}$  N ; (3)  $\text{HClO}_4$   $10^{-2}$  N ; (4) Tampon pyridine ;  
(5)  $\text{NaNO}_3$  M ; (6)  $\text{NaOH}$  N.

Nous avons pu faire les observations suivantes :

— *Forme des courbes* : les courbes obtenues sont des courbes exponentielles, donc semblables aux courbes théoriques, excepté dans le cas d'un milieu neutre non tamponné. En traçant les courbes  $E = f[\log(-i)]$  pour les milieux  $\text{HClO}_4\text{N}$ ,  $\text{HClO}_4 \cdot 10^{-1}\text{N}$  et tampon pyridine et la courbe  $E = f\left[\log \frac{(i - i_{\text{H}^+})^4}{-i}\right]$  pour le milieu  $\text{HClO}_4 \cdot 10^{-2}\text{N}$ , on obtient bien des droites. Mais leurs coefficients angulaires ont des valeurs supérieures à la valeur théorique de 0,029. Cela permet donc de conclure que le système  $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$  n'est pas rapide dans les différents milieux étudiés.

Les valeurs des coefficients angulaires permettent de calculer facilement les coefficients de transfert  $\alpha$  correspondants :

Milieu	Coefficient angulaire	$\alpha$
$\text{HClO}_4\text{N}$ . . . .	0,046	0,63
$\text{HClO}_4 \cdot 10^{-1}\text{N}$ . .	0,043	0,67
$\text{HClO}_4 \cdot 10^{-2}\text{N}$ . .	0,033	0,88
Tampon pyridine .	0,080	0,36

La courbe obtenue en milieu neutre non tamponné a une pente beaucoup plus faible que la courbe théorique correspondante pour un système rapide et aussi que les autres courbes expérimentales. Le tracé de la courbe  $E = f[\log(-i)]$  montre que ce n'est pas une droite : il n'est alors plus possible de calculer le coefficient de transfert  $\alpha$ .

Ce phénomène peut être expliqué de la manière suivante : pendant toute la durée du tracé de la courbe, il y a formation d'ions  $\text{HO}^-$  à l'électrode. La solution n'étant pas tamponnée, le  $\text{pH}$  augmente continuellement au voisinage de l'électrode et la réaction électro-chimique de réduction de  $\text{PbO}_2$  devient différente :  $\text{PbO}_2$  n'est plus réduit à l'état d'ion  $\text{Pb}^{2+}$ , mais à l'état d'oxydes inférieurs, en particulier de  $\text{PbO}$  qui n'est pas conducteur.

— Position des courbes expérimentales par rapport aux courbes théoriques : en milieux acide concentré et acide dilué, les courbes expérimentales ne sont que légèrement déplacées vers les potentiels plus négatifs par rapport aux courbes théoriques, cependant qu'en milieu tampon pyridine-ion pyridinium la courbe expérimentale est déplacée de 150 mV.

Si nous considérons les courbes intensité potentiel d'oxydation de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  à une électrode de  $\text{PbO}_2$  dans les différents milieux étudiés ci-dessus (voir paragraphe suivant figure 4), nous observons un dépla-

cement d'environ 200 mV vers les potentiels plus positifs par rapport aux courbes théoriques.

La réaction  $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}^{2+}$  a lieu dans un domaine de potentiels où la réaction inverse a lieu avec une vitesse négligeable et inversement. Nous pouvons donc conclure que le système oxydo-réducteur  $\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2$  est un système lent dans les différents milieux considérés.

b) Réduction de  $\text{PbO}_2$  à l'état d'ion  $\text{HPbO}_2^-$ . — Ce n'est qu'en milieu  $\text{NaOH}$  N que la réduction de  $\text{PbO}_2$  en ion  $\text{HPbO}_2^-$  peut être observée.

La courbe intensité-potentiel obtenue (fig. 1) a une forme exponentielle. La courbe  $E = f[\log(-i)]$  est une droite de coefficient angulaire 0,046. Le système oxydo-réducteur  $\text{PbO}_2/\text{HPbO}_2^-$  n'est donc pas rapide et la valeur du coefficient de transfert est  $\alpha = 0,63$ . Cette réaction est analogue à celles qui ont lieu dans la réduction de  $\text{PbO}_2$  en milieux  $\text{HClO}_4$  N et  $10^{-1}$  N.

La courbe est déplacée de 100 mV environ vers les potentiels plus négatifs par rapport à la courbe théorique. D'autre part, la courbe d'oxydation de  $\text{HPbO}_2^-$  en milieu alcalin (voir paragraphe suivant) est déplacée de 200 mV vers les potentiels plus positifs (fig. 3).

Les réactions d'oxydation de  $\text{HPbO}_2^-$ , d'une part, et de réduction de  $\text{PbO}_2$ , d'autre part, ayant lieu respectivement dans des domaines de potentiel différents, nous pouvons donc conclure que le système oxydo-réducteur  $\text{PbO}_2/\text{HPbO}_2^-$  est un système lent.

## B. — Oxydation des ions de Pb (II).

L'étude de l'oxydation de Pb (II) en milieu alcalin, c'est-à-dire sous forme d'ion  $\text{HPbO}_2^-$ , a déjà été effectuée au moyen du tracé des courbes intensité-potentiel par Kolthoff, Jordan et Heyndrickx <sup>(1)</sup>, qui en déduisirent un dosage de Pb (II) jusqu'à des concentrations de  $10^{-5}$  M.

Le tracé des courbes était effectué avec des électrodes de Pt et de  $\text{PbO}_2$  tournantes, mais la vitesse de polarisation, c'est-à-dire la variation de la différence de potentiel par unité de temps, était très grande : 3,70 mV par seconde, ce qui ne permettait certainement pas d'atteindre l'état d'équilibre en chaque point de la courbe.

Nous nous sommes proposé de reprendre ce travail en utilisant une méthode différente pour le tracé des courbes intensité-potentiel et de la compléter par une étude analogue de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  en milieux acide et neutre.

<sup>(1)</sup> I. M. KOLTHOFF, J. JORDAN et A. HEYNDRIKX, *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 884-887.

**I. Étude théorique.** — Les différentes réactions théoriques possibles sont les mêmes que celles que nous avons considérées dans le cas de la réduction de  $\text{PbO}_2$ . Cependant les équations des courbes intensité-potentiel doivent être reprises, car il faut considérer dans ce cas la limitation de l'intensité du courant par la concentration des ions  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{HPbO}_2^-$  en solution.

Dans le tableau suivant sont rassemblées les équations des courbes intensité-potentiel d'oxydation de  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{HPbO}_2^-$  dans les cas d'un système rapide et d'un système lent :

1°  $pH < 7$  :



$pH < 2$  : système rapide :

$$E = E_0 - 0,116 \, pH + \frac{0,058}{2} \log k_{\text{Pb}^{2+}} + \frac{0,058}{2} \log \frac{1}{i_{\text{Pb}^{2+}} - i}.$$

Système lent :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2\beta} \log \frac{k_{\text{Pb}^{2+}}}{i_0} + \frac{0,058}{2\beta} \log \frac{i}{i_{\text{Pb}^{2+}} - i}.$$

$2 < pH < 5$  : système rapide :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \log \frac{k_{\text{Pb}^{2+}}}{k_{\text{H}^+}^4} + \frac{0,058}{2} \log \frac{(i - i_{\text{H}^+})^4}{(i_{\text{Pb}^{2+}} - i)}.$$

Système lent :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2\beta} \log \frac{k_{\text{Pb}^{2+}}}{i_0} + \frac{0,058}{2\beta} \log \frac{i}{i_{\text{Pb}^{2+}} - i}.$$

$5 < pH < 7$  : système rapide :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \log \frac{k_{\text{Pb}^{2+}}}{k_{\text{H}^+}^4} + \frac{0,058}{2} \log \frac{i^4}{i_{\text{Pb}^{2+}} - i}.$$

Système lent :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2\beta} \log \frac{k_{\text{Pb}^{2+}}}{i_0} + \frac{0,058}{2\beta} \log \frac{i}{i_{\text{Pb}^{2+}} - i}.$$

2° Milieu tamponné :



Système rapide :

$$E = E_1 + \frac{0,058}{2} \log k_{\text{Pb}^{2+}} + \frac{0,058}{2} \log \frac{i}{i_{\text{Pb}^{2+}} - i}.$$

Système lent :

$$E = E_1 + \frac{0,058}{2\beta} \log \frac{k_{\text{Pb}^{2+}}}{i_1} - \frac{0,116}{\beta} \log |\text{A}^-| + \frac{0,058}{2\beta} \log \frac{i}{i_{\text{Pb}^{2+}} - i}.$$

$$E_1 = E_0 - 0,116 \, pK_A.$$



$$3^{\circ} \quad 12 < pH < 14 :$$



Système rapide :

$$E = E_2 + \frac{0,058}{2} \log k_{\text{HPbO}_2^-} + \frac{0,058}{2} p\text{K}_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{0,058}{2} pH + \frac{0,058}{2} \log \frac{1}{i_{\text{HPbO}_2^-} - i}.$$

Système lent :

$$E = E_2 + \frac{0,058}{2\beta} \log \frac{k_{\text{HPbO}_2^-}}{i_2} + \frac{0,058}{2\beta} p\text{K}_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{0,058}{2\beta} pH + \frac{0,058}{2\beta} \log \frac{i}{i_{\text{HPbO}_2^-} - i}.$$

$$E_2 = E_0 - \frac{0,058 \times 3}{2} p\text{K}_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{0,058}{2} ps - \frac{0,058}{2} ps'.$$

$$s = |\text{Pb}^{2+}| |\text{HO}^-|^2 \quad s' = |\text{HPbO}_2^-| |\text{H}^+|.$$

II. **Étude expérimentale.** — 1) Milieu alcalin. — Les courbes intensité-potential d'oxydation de l'ion  $\text{HPbO}_2^-$  ont été tracées dans les mêmes conditions de concentration et de milieu que Kolthoff, Jordan et Heyndrickx : Pb (II)  $10^{-4}$  M dans NaOH N,  $10^{-1}$  N,  $3 \cdot 10^{-2}$  N et  $10^{-2}$  N.

D'autre part, nous avons utilisé deux modes de polarisation différents, c'est-à-dire deux méthodes différentes de variation du potentiel appliqué à l'électrode indicatrice.

Une première méthode, dite polarisation rapide, analogue à celle utilisée par les auteurs précités, était réalisée par la variation continue du potentiel : 3,50 mV par seconde. La deuxième méthode, dite polarisation lente, était réalisée par une variation discontinue du potentiel : augmentation du potentiel de 35 mV en 10 secondes, arrêt pendant 2 minutes.

Ces deux méthodes nous ont donné des résultats assez différents que nous exposons ci-dessous et qui justifient l'étude entreprise.

*Méthode de polarisation rapide.* — Les résultats obtenus avec une électrode de Pt utilisée comme anode sont tout à fait analogues à ceux de Kolthoff et de ses collaborateurs au point de vue de la position des courbes sur l'échelle des potentiels et de la proportionnalité de la hauteur des paliers obtenus à la concentration des ions  $\text{HPbO}_2^-$  en solution (fig. 2).

Cette proportionnalité a été vérifiée dans le domaine suivant :  $\text{HPbO}_2^-$   $5 \cdot 10^{-5}$  M à  $10^{-3}$  M en milieu NaOH.  $10^{-1}$  N. Pour des concentrations inférieures à  $5 \cdot 10^{-5}$  M, la vague d'oxydation ne peut plus être observée, car le potentiel d'oxydation de  $\text{HPbO}_2^-$  devient supérieur au potentiel d'oxydation des ions  $\text{HO}^-$  de l'électrolyte support.

En milieu NaOH.  $10^{-2}$  N, la hauteur des paliers d'oxydation n'est pas exactement proportionnelle à la concentration des ions  $\text{HPbO}_2^-$  en

solution ; cependant Pb (II) peut être décelé à une concentration de  $10^{-5}$  M.

La précipitation de  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  limite l'étude de concentrations de Pb (II) supérieures à  $10^{-3}$  M.

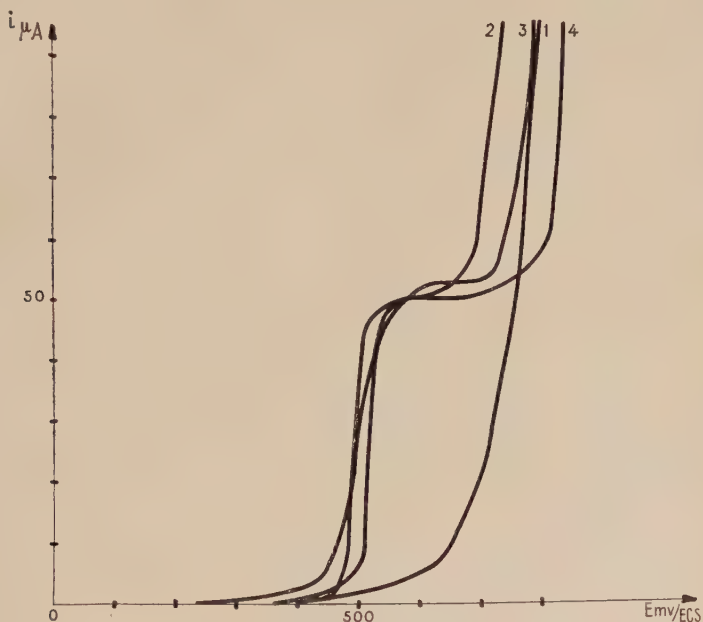


Fig. 2. — Courbes  $i$  —  $E$  expérimentales.

Oxydation de  $\text{HPbO}_2^-$   $10^{-4}$  M à une électrode de Pt. Polarisation rapide.

(1) NaOH N ; (2) NaOH  $10^{-1}$  N ; (3) NaOH  $3 \cdot 10^{-2}$  N ; (4) NaOH  $10^{-2}$  N.

*Méthode de polarisation lente.* — Les courbes intensité-potential tracées à une électrode de Pt se trouvent déplacées de 50 mV environ vers les potentiels négatifs par rapport aux courbes obtenues par la première méthode. L'enregistrement montre, d'autre part, que les différentes courbes de variation de l'intensité en fonction du temps à potentiel constant sont des courbes croissantes dans la partie de la courbe intensité-potential correspondant à l'oxydation de l'ion  $\text{HPbO}_2^-$  seul.

Ce phénomène peut s'expliquer très facilement ; en effet, au cours du tracé des courbes, la nature de l'électrode indicatrice varie ; elle passe de manière continue de l'état de Pt poli pur à l'état de  $\text{PbO}_2$  pur. Il est donc tout à fait normal que la position des courbes dépende de la vitesse de polarisation.

D'autre part, une électrode de  $\text{PbO}_2$  a été ensuite utilisée comme électrode indicatrice. Cela permettait d'avoir toujours sensiblement la même nature d'électrode pendant tout le tracé de la courbe et de réaliser les conditions exactes dans lesquelles les courbes théoriques ont été tracées. La courbe intensité-potentiel tracée en milieu  $\text{NaOH}$ ,  $10^{-1}$  N se trouve déplacée de 150 mV vers les potentiels plus négatifs par rapport à la courbe obtenue avec une électrode de Pt (fig. 3). L'enregistrement montre que l'intensité du courant ne croît pas avec le temps à potentiel constant.

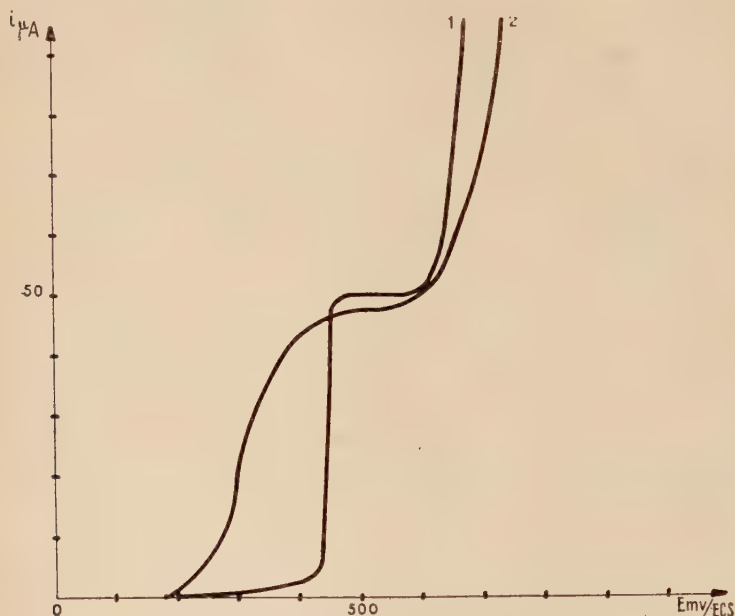


Fig. 3. — Courbes  $i - E$  expérimentales.  
Oxydation de  $\text{HPbO}_2^-$   $10^{-4}$  M dans  $\text{NaOH}$   $10^{-1}$  N.

(1) Électrode de Pt ; (2) Électrode de  $\text{PbO}_2$ .

La comparaison de la courbe intensité-potentiel tracée à une électrode de  $\text{PbO}_2$  et de la courbe théorique correspondante montre d'abord un décalage de 200 mV, vers les potentiels plus positifs, de la courbe expérimentale. D'autre part, le tracé de la courbe

$$E = f \left[ \log \left( \frac{i}{i_{\text{HPbO}_2^-} - i} \right) \right]$$

nous donne approximativement une droite de pente 0,075 mV/unité de  $\log$ , ce qui permet de calculer le coefficient de transfert  $\beta = 0,39$ .

Les résultats obtenus avec l'électrode de platine sont donc entièrement expliqués par le changement de nature de l'électrode. Cela nous permet de conclure que le tracé des courbes à une électrode de Pt par la méthode de polarisation rapide est suffisant pour effectuer un dosage, mais il ne permet pas de rendre compte exactement des phénomènes ; en particulier, les potentiels de demi-vague ainsi déterminés n'ont aucun sens.

2) Milieux acide et neutre. — Les courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'ion  $Pb^{2+}$  ont été tracées dans les milieux suivants :  $HClO_4N$ ,  $HClO_4 \cdot 10^{-2} N$ ,  $NaNO_3M$ , tampon pyridine-ion pyridinium à une électrode de Pt poli et à une électrode de  $PbO_2$  (fig. 4).

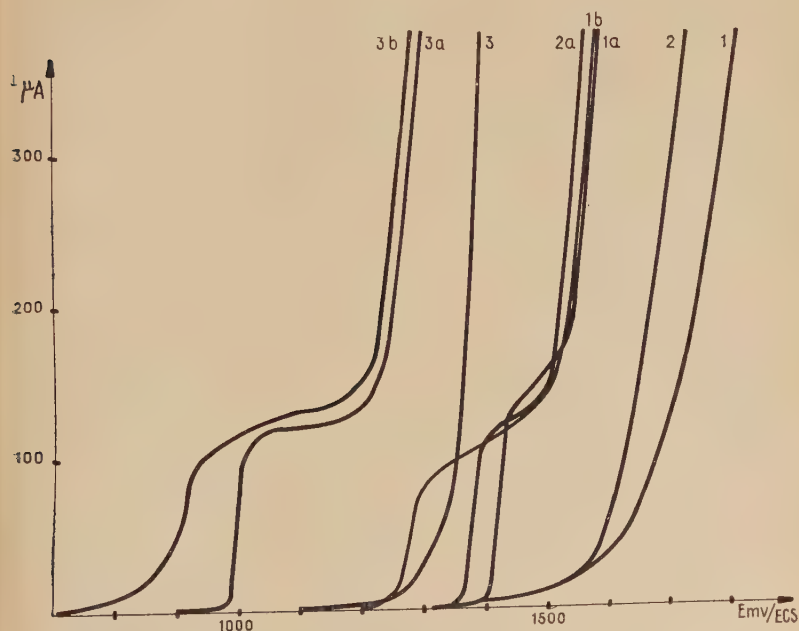


Fig. 4. — Courbes  $i$  —  $E$  expérimentales. Oxydation de  $Pb^{2+} 10^{-3} M$ .

(a) Électrode de Pt ; (b) Électrode de  $PbO_2$ .

(1)  $HClO_4 10^{-2} N$  ; (2)  $NaNO_3 M$  ; (3) Tampon pyridine.

En milieu  $HClO_4N$ , les courbes ne sont pas distinctes de celles correspondant à l'oxydation de l'électrolyte indifférent seul.

Dans les autres milieux, seule la méthode de polarisation lente a permis d'obtenir des vagues d'oxydation de l'ion  $Pb^{2+}$  à une électrode

de Pt poli. La méthode de polarisation rapide déplaçant les vagues d'oxydation vers les potentiels plus positifs, ne permet pas d'obtenir ces vagues car la limitation du domaine de potentiels par l'oxydation de l'eau intervient alors.

De même qu'en milieu alcalin, l'enregistrement montre une augmentation de l'intensité du courant en fonction du temps à potentiel constant dans le domaine de potentiels correspondant à l'oxydation de  $Pb^{2+}$ .

L'utilisation d'une électrode de  $PbO_2$  montre, comme on pouvait le prévoir, un déplacement des courbes vers les potentiels plus négatifs d'environ 100 à 150 mV (fig. 4).

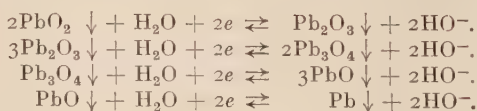
La comparaison des courbes théoriques et expérimentales pour l'électrode de  $PbO_2$  nous montre qu'il y a, pour ces dernières, un décalage de 200 mV environ vers les potentiels plus positifs.

Le tracé des courbes  $E = f \left[ \log \left( \frac{i}{i_{Pb^{2+}} - i} \right) \right]$  ne donne pas des droites, il n'est donc pas possible de calculer la valeur du coefficient de transfert  $\beta$  dans les cas des milieux acide et neutre.

Tous ces résultats conduisent à la conclusion que nous avons donnée au paragraphe précédent : en faisant le rapprochement entre les courbes de réduction de  $PbO_2$  et les courbes d'oxydation de  $Pb(II)$ , nous avons montré que le système oxydo-réducteur  $Pb(II)/PbO_2$  n'était pas un système rapide.

### C. — Réduction de $PbO_2$ en oxydes inférieurs.

En supposant l'existence des quatre oxydes de plomb cités ci-dessus, les différentes réactions électrochimiques possibles sont les suivantes :



En considérant que les activités des différents solides sont constantes et que les systèmes oxydo-réducteurs sont rapides, l'équation de Nernst donne un résultat analogue pour chaque équilibre envisagé :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \log \frac{1}{|HO^-|_e^2}$$

le potentiel  $E_0$  étant caractéristique de chaque système oxydo-réducteur.

Certaines valeurs des potentiels normaux correspondant aux différents équilibres ci-dessus sont connues. Elles ont été déterminées par



S. Glasstone <sup>(2)</sup>, L. Andrews et D. J. Brown <sup>(3)</sup> et R. H. Gerke et F. Fried <sup>(4)</sup>.

$\text{PbO}_2/\text{Pb}_3\text{O}_4$	$E_0 = 0,050 \text{ V/E. C. S.}$
$\text{Pb}_3\text{O}_4/\text{PbO}$	$E_0 = 0,004 \text{ V/E. C. S.}$
$\text{PbO}_2/\text{Pb}_2\text{O}_3$	$E_0 = 0,057 \text{ V/E. C. S.}$
$\text{PbO}/\text{Pb}$	$E_0 = 0,825 \text{ V/E. C. S.}$

On voit facilement que, en se plaçant en milieu de  $pH$  tamponné, le potentiel de chaque système oxydo-réducteur doit rester constant quelle que soit l'intensité du courant. Les courbes intensité-potentiel théoriques se présentent donc sous la forme de droites parallèles à l'axe des intensités. D'autre part, ces droites se placent à des potentiels qui dépendent du  $pH$  de la solution.

En considérant maintenant les systèmes oxydo-réducteurs comme lents, l'équation des courbes intensité-potentiel prend alors deux formes différentes suivant qu'il s'agit de la courbe d'oxydation ou de la courbe de réduction.

En nous plaçant toujours en milieu de  $pH$  tamponné, la courbe d'oxydation a donc l'équation suivante qui est la même pour tous les équilibres considérés (seules les valeurs de  $E_0$  et de  $\beta$  changent) :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{\beta} pK_{H_2O} - \frac{0,058}{\beta} pH + \frac{0,058}{2\beta} \log \frac{1}{i_0} + \frac{0,058}{2\beta} \log i.$$

De même, la courbe de réduction a l'équation unique suivante :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2\alpha} \log i_0 + \frac{0,058}{2\alpha} \log \frac{1}{i}.$$

Les courbes intensité-potentiel ont, dans les deux cas, la forme de courbes exponentielles. Cependant, alors que les courbes d'oxydation dépendent linéairement du  $pH$ , les courbes de réduction ne varient pas quand le  $pH$  varie.

Comme dans tous les cas de systèmes lents, il est nécessaire de tracer les courbes expérimentales pour déterminer, d'une part, le coefficient de transfert  $\alpha$  ou  $\beta$ , d'autre part, la valeur de  $i_0$ , c'est-à-dire en fait la surtension.

Le tracé de ces courbes expérimentales peut être réalisé de trois manières différentes :

- tracé direct ;
- à partir des courbes potentiel-temps à intensité constante ;
- à partir des courbes intensité-temps à potentiel constant.

Chaque méthode sera exposée en détail ci-dessous. Nous pouvons simplement dire ici que les deux dernières méthodes s'imposaient en

<sup>(2)</sup> S. GLASSTONE, *J. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 1456-1469.

<sup>(3)</sup> L. ANDREWS et D. J. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 388-390.

<sup>(4)</sup> R. H. GERKE, *Chem. Rev.*, 1925, **1**, 377-395 ; F. FRIED, *Z. physik. Chem.*, 1926, **123**, 406-428.

raison de la particularité des cas étudiés — l'oxydant et le réducteur étant tous les deux des solides — où le tracé direct ne permet pas une étude aussi approfondie que dans les autres cas déjà étudiés.

Ces différents oxydes de plomb ont déjà été étudiés en milieu sulfurique par J. Burbank <sup>(5)</sup>, mais par une méthode différente : une électrode de Pb était oxydée anodiquement en milieu sulfurique à différents pH et différents potentiels ; les oxydes formés sur l'électrode étaient identifiés par les rayons X et par diffraction électronique.

Des méthodes plus proches de celles que nous voulons utiliser ont été décrites ; elles ont été appliquées à un certain nombre de métaux, mais non au plomb. Nous pouvons citer :

J. Besson <sup>(6)</sup>, qui étudie Ni, Co, Mn et Fe par oxydation des hydroxydes, soit par voie chimique, soit par voie électrochimique, puis par décharge dans une résistance des piles constituées par le métal recouvert d'oxyde et un amalgame de potassium qui sert d'électrode de référence ;

U. Benedict <sup>(7)</sup>, J. Besson et L. Gerhard <sup>(8)</sup> qui étudient le comportement de Cu et Mn à l'aide du tracé de courbes intensité-potentiel et de courbes de réduction des couches d'oxydes formés ;

H. A. Miley <sup>(9)</sup> qui détermine l'épaisseur de films d'oxydes formés sur du cuivre chauffé à température élevée, par réduction à intensité constante et tracé de la courbe de variation du potentiel du cuivre recouvert d'oxyde par rapport à une électrode de cuivre pur en fonction du temps ;

A. Hickling et ses collaborateurs <sup>(10)</sup> qui, à l'aide de l'oscillographe cathodique, étudient la formation par oxydation anodique de minces couches d'oxydes à la surface de différents métaux : Pt, Au, Ni, Ag, Cu, Co, Sb.

La formation des oxydes de plomb intermédiaires entre PbO et PbO<sub>2</sub> a été montrée en particulier par les deux méthodes suivantes :

— *la décomposition de PbO<sub>2</sub> à la chaleur* : suivant les auteurs, différents oxydes ont été observés, soit simplement Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> <sup>(11)</sup>, soit à la fois ces deux composés et d'autres de formules voisines comme Pb<sub>7</sub>O<sub>11</sub> <sup>(12)</sup> ou PbO<sub>1,57</sub> et PbO<sub>1,41</sub> <sup>(13)</sup> ;

<sup>(5)</sup> J. BURBANK, *J. Electrochem. Soc.*, 1959, **106**, 369-376.

<sup>(6)</sup> J. BESSON, *Ann. Chim.*, 1947 [12], **2**, 527-598.

<sup>(7)</sup> U. BENEDICT, *Ann. Univ. Saraviensis*, 1956, **5**, 268-283.

<sup>(8)</sup> J. BESSON et L. GERHARD, *Ann. Univ. Saraviensis*, 1955, **4**, 25-36.

<sup>(9)</sup> H. A. MILEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2626-2629.

<sup>(10)</sup> A. HICKLING, *Trans. Faraday Soc.*, 1945, **41**, 333-339 ; 1946, **42**, 518-522 ; A. HICKLING et J. E. SPICE, *Trans. Faraday Soc.*, 1947, **43**, 762-769 ; A. HICKLING et D. TAYLOR, *Disc. Faraday Soc.*, 1947, **1**, 277-285 ; *Trans. Faraday Soc.*, 1948, **44**, 262-268 ; S. E. S. EL WAKKAD et A. HICKLING, *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 203-206.

<sup>(11)</sup> E. RENCKER, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 981-988.

<sup>(12)</sup> G. BUTLER et J. L. COPP, *J. Chem. Soc.*, 1956, 725-735.

<sup>(13)</sup> J. S. ANDERSON et M. STERNS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1959, **11**, 272-285.

— *l'oxydation électrochimique d'une anode de Pb en milieu alcalin* : dans certaines conditions, la formation de  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  a pu être observée <sup>(14)</sup>. Ces deux oxydes ont été décelés par diffraction électronique.

**I. Étude de la réduction de  $\text{PbO}_2$  en milieu  $\text{NaOH} \cdot 10^{-2}$  N.** — Cette étude a été réalisée par les trois méthodes précitées. Chaque méthode va donc être expliquée en détail séparément sur cet exemple de la réduction de  $\text{PbO}_2$ .

1) **Tracé direct des courbes intensité-potentiel.** — Théoriquement, il est nécessaire pour pouvoir tracer ces courbes intensité-potentiel, de disposer d'une série d'électrodes recouvertes de différents oxydes de plomb et du plomb lui-même, mais cela n'est possible pratiquement que pour le dioxyde de plomb et le plomb. En effet, une électrode recouverte de  $\text{PbO}_2$  doit nous donner uniquement la courbe de réduction de  $\text{PbO}_2$  en l'oxyde immédiatement inférieur. Cependant, étant donné les quantités d'oxyde habituellement déposées sur l'électrode de Pt, on constate que la courbe intensité-potentiel n'a pas du tout la forme prévue d'une courbe exponentielle : on observe au cours du balayage des potentiels une succession de maxima et de minima d'intensité.

Nous avons attribué ces maxima à la modification de la nature de l'électrode au cours de la réduction. En effet,  $\text{PbO}_2$  est remplacé peu à peu par un oxyde inférieur sur l'électrode : quand la quantité de ce dernier oxyde devient suffisante, c'est lui qui intervient dans la réaction électrochimique à la place de  $\text{PbO}_2$  et on observe alors la décroissance du courant. Celle-ci correspond au fait, qu'au potentiel imposé, l'oxyde inférieur n'est pas réduit alors que  $\text{PbO}_2$  peut l'être.

Le minimum suivant correspond au potentiel de début de réduction de l'oxyde formé. Le courant croît ensuite, c'est la courbe intensité-potentiel de réduction de cet oxyde.

Les autres maxima et minima s'expliquent de la même manière. A chaque maximum correspond la formation d'un oxyde inférieur ; à chaque minimum, le début de la réduction de cet oxyde.

La forme des courbes et les valeurs des intensités des maxima dépendent de la quantité d'oxyde déposée et de la vitesse de polarisation. Nous allons étudier ces deux phénomènes.

a) **INFLUENCE DE LA QUANTITÉ D'OXYDE.** — Les courbes intensité-potentiel ont été tracées avec une vitesse de polarisation constante : vitesse de balayage linéaire de 400 mV en 10 minutes avec différentes quantités d'oxyde (fig. 5).

<sup>(14)</sup> P. JONES, H. R. THIRSK et W. F. K. WYNNE-JONES, *Trans. Faraday Soc.*, 1956, 52, 1003-1011.

Nous allons exprimer ces quantités d'oxyde en nombre de millicoulombs nécessaires pour réaliser le dépôt. Ces quantités ont été de 21, 42 et 126 millicoulombs.

Sur les deux premières courbes, 4 maxima apparaissent alors que sur la dernière, seuls 3 maxima sont visibles; le maximum qui n'apparaît pas correspond à la valeur du potentiel la plus positive.

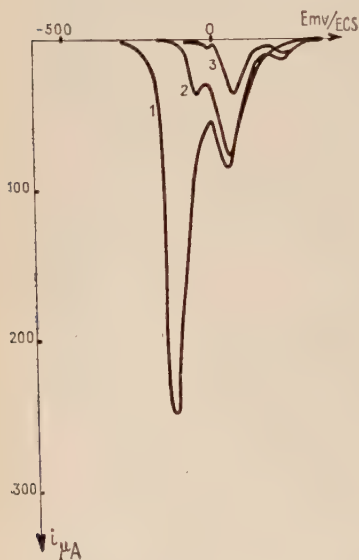


Fig. 5. — Courbes  $i - E$  expérimentales. Réduction de  $PbO_2$  dans  $NaOH\ 10^{-2}\ N$ . Vitesse de balayage : 400 mV en 10 minutes. Dépôts de  $PbO_2$  : (1) 126 mC ; (2) 42 mC ; (3) 21 mC.

D'après les valeurs de potentiels, le dernier maximum correspond à la réduction de l'oxyde de plomb  $PbO$  en plomb métallique, et l'augmentation de l'intensité qui a lieu après ce maximum doit correspondre à la réduction des molécules d'eau à l'électrode de plomb ainsi formée.

Il y a donc dans certains cas formation de deux oxydes intermédiaires entre  $PbO_2$  et  $PbO$ , et dans d'autres cas formation d'un seul oxyde intermédiaire. La formation du premier oxyde ne se produit donc que lorsque la quantité de  $PbO_2$  déposée sur l'électrode de Pt n'est pas importante.

D'autres courbes intensité-potential ont été tracées avec une vitesse de polarisation différente : 220 mV en 10 minutes et pour deux quantités d'oxydes différentes : 60 millicoulombs et 300 millicoulombs ; ces

quantités sont toutes deux supérieures aux quantités précédentes pour lesquelles quatre maxima étaient obtenus. Dans ces deux cas, seuls trois maxima ont pu être observés.

D'autre part, on constate sur l'ensemble des courbes que l'intensité de courant correspondant à chaque maximum augmente quand la quantité d'oxyde augmente, ce qui correspond bien au fait que la décroissance du courant commence quand il y a une certaine proportion d'un oxyde réduit en oxyde inférieur.

b) INFLUENCE DE LA VITESSE DE POLARISATION. — Nous avons utilisé deux méthodes différentes de variation du potentiel : balayage continu et balayage discontinu ; deux genres d'étude différents ont donc pu être entrepris :

— avec une quantité d'oxyde constante et une vitesse de polarisation globale identique, l'échelle des potentiels a été balayée de manière continue et de manière discontinue ; les résultats obtenus sont à peu près identiques au point de vue de la position des courbes et de l'intensité des maxima, ceux-ci se réduisant à trois étant donnée la forte quantité d'oxyde utilisée ;

— avec une quantité d'oxyde constante et un balayage continu de l'échelle des potentiels, deux vitesses de polarisation différentes ont été étudiées ; on constate un décalage des courbes vers les potentiels plus négatifs quand la vitesse de polarisation diminue. Le nombre des maxima et les intensités de courant qui y correspondent sont identiques.

L'ensemble de ces résultats nous montre donc qu'il est possible de déterminer par le simple tracé des courbes intensité-potentiel le nombre d'oxydes qui se forment au cours de la réduction d'un oxyde supérieur. La méthode n'est cependant pas suffisamment précise pour permettre de donner les formules des oxydes formés. Les valeurs des potentiels normaux donnés ci-dessus dans le cas des oxydes  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  sont trop voisines l'une de l'autre pour que l'identification des oxydes formés au cours de la réduction avec  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  soit certaine.

Il est nécessaire de faire appel à d'autres méthodes et la coulométrie semble la plus indiquée ; en effet, par la détermination du nombre de coulombs nécessaires à la réduction de chaque oxyde, il sera facile, connaissant la formule de l'oxyde de départ, de déterminer la formule de l'oxyde final.

2) Étude à intensité constante. — Le principe de la méthode est très simple : la réduction est réalisée avec une intensité de courant constante. Le temps nécessaire pour obtenir la fin de la réaction électrochimique est ainsi une mesure de la quantité d'électricité correspondant à cette réaction.

Le principal problème est donc de déceler la fin de chaque réaction. Dans ce cas particulier, une potentiométrie à intensité constante semble tout indiquée.

En effet, considérons la série des courbes intensité-potentiel théoriques de réduction de  $\text{PbO}_2$  et des oxydes inférieurs. Nous constatons que, tant qu'il reste du dioxyde  $\text{PbO}_2$  sur l'électrode, celle-ci prend un potentiel sensiblement constant, dont on peut facilement calculer la valeur sur la courbe intensité-potentiel correspondante, connaissant l'intensité du courant de réduction. Dès qu'il n'y a plus de  $\text{PbO}_2$  sur l'électrode, c'est-à-dire dès qu'il a été complètement réduit en un oxyde inférieur, la courbe intensité-potentiel correspondant à la réduction de  $\text{PbO}_2$  disparaît, et il apparaît une courbe de réduction du nouvel oxyde formé, courbe qui se place à des potentiels plus négatifs que la courbe précédente. L'électrode prend alors un nouveau potentiel, déterminé



d'après cette nouvelle courbe intensité-potentiel. On observe donc une brusque variation de potentiel au moment où tout  $\text{PbO}_2$  a été réduit.

De même, la fin de la réduction de chaque nouvel oxyde formé en oxyde inférieur est marquée par une brusque variation du potentiel.

D'autre part, la longueur de chaque palier ou, plus exactement, le temps qui sépare deux variations du potentiel, est une mesure de la quantité d'électricité nécessaire à la réduction de chaque oxyde en oxyde inférieur.

Nous allons donc tracer la courbe de variation du potentiel de l'électrode recouverte d'oxyde (par rapport à une électrode au calomel saturée) en fonction du temps. Mais il est nécessaire de déterminer cette courbe avec précision, c'est-à-dire de l'enregistrer ; nous avons utilisé un suiveur de spot (voir annexe expérimentale).

Le nombre de paliers, ainsi que leur longueur, dépendent d'une part de la quantité d'oxyde déposée sur l'électrode, d'autre part de l'intensité du courant de réduction. Nous avons étudié l'influence de ces deux facteurs, puis nous avons déduit des courbes potentiel-temps le tracé des courbes intensité-potentiel.

a) INFLUENCE DE L'INTENSITÉ DU COURANT DE RÉDUCTION. — Dans chaque expérience, une quantité constante de dioxyde de plomb a été déposée par électrolyse dans les conditions suivantes : intensité constante  $i = 1 \text{ mA}$ , durée de l'électrolyse  $t = 30 \text{ sec}$ . La réduction a été réalisée avec les différentes intensités suivantes :  $1 \text{ mA}$  ;  $0,3 \text{ mA}$  ;  $0,1 \text{ mA}$  ;  $0,03 \text{ mA}$ . Pour chaque intensité, la courbe  $E = f(t)$  a été tracée (fig. 6).

L'étude de ces différentes courbes nous a permis de constater que :

— le nombre de paliers, c'est-à-dire le nombre de composés formés, varie avec l'intensité du courant de réduction utilisée. Ce nombre est le plus important lorsque l'intensité du courant est la plus faible ;

— les longueurs des différents paliers n'ont pas les valeurs que nos hypothèses faisaient supposer.

En effet, en se basant uniquement sur la formation des oxydes connus :  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  et  $\text{PbO}$ , ces longueurs sont très inférieures à ce qu'elles devraient être. Seule la variation de potentiel correspondant à la fin de la réaction de réduction de l'oxyde  $\text{PbO}$  en métal  $\text{Pb}$  se produit au bout d'un temps global correct (temps compté à partir du début de la réduction).

Dans le cas de la formation de l'oxyde  $\text{PbO}$ , l'anomalie peut s'expliquer du fait que cet oxyde n'est pas conducteur. Dans les autres cas, on pourrait conclure à la formation d'oxydes intermédiaires différents de  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Cependant, les formules d'oxydes qui pourraient être ainsi déterminées sont entièrement différentes de toutes les formules d'oxydes de plomb mises en évidence jusqu'à présent par des

méthodes variées ; les calculs conduisent aux formules :  $\text{PbO}_x$  avec  $1,7 < x < 1,9$ .

Une autre explication plausible de ces anomalies est la suivante : la réduction à intensité constante n'est pas sélective, c'est-à-dire qu'il ne se forme pas un seul oxyde inférieur à la fois. L'électrode peut alors être recouverte par un mélange de trois oxydes, et le potentiel pris par cette électrode dépend des proportions relatives de chaque oxyde.

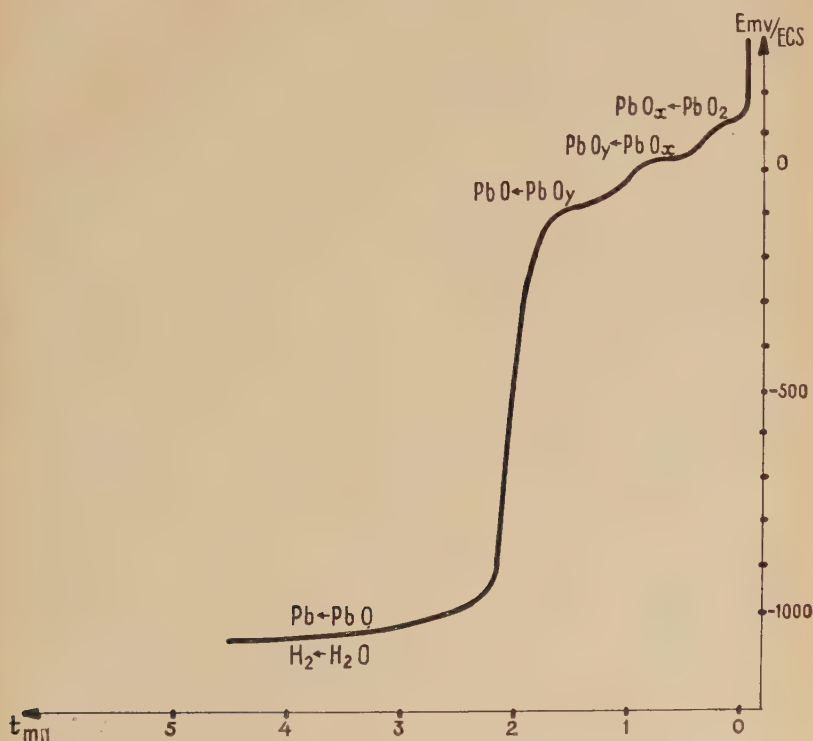


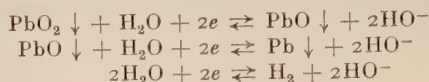
Fig. 6. — Courbe  $E = f(t)$  à intensité constante :  $i = 0,1$  mA. Réduction de  $\text{PbO}_2$  dans  $\text{NaOH } 10^{-2}$  N. Dépôt de  $\text{PbO}_2$  : 30 mC.

Dans ce cas, l'étude entreprise devient très complexe, et il n'est plus possible de déduire des résultats obtenus les formules exactes des oxydes formés.

Cependant, cette méthode nous donne quelques renseignements qualitatifs utiles sur le nombre d'oxydes qui se forment aux différentes intensités et sur les valeurs des potentiels d'oxydo-réduction des divers systèmes mis en jeu.

$$-i = 1 \text{ mA.}$$

Trois paliers sont observés. Ils se situent à des potentiels correspondant aux trois systèmes oxydo-réducteurs connus suivants :



$$-i = 0,3 \text{ mA.}$$

Trois paliers sont encore observés, mais les valeurs des potentiels montrent qu'ils ne correspondent pas aux mêmes équilibres que dans le cas précédent. En effet, le potentiel du premier palier est bien supérieur à celui qui a été obtenu avec  $i = 1 \text{ mA}$  : 0,010 V au lieu de -0,150 V. Nous sommes donc en présence de la formation d'un oxyde intermédiaire  $\text{PbO}_x$  ( $1 < x < 2$ ). Le deuxième palier correspond à la formation de l'oxyde  $\text{PbO}$ . Quant au troisième, il correspond à la transformation de l'oxyde  $\text{PbO}$  en métal  $\text{Pb}$ . Mais la réduction de l'eau à l'électrode de  $\text{Pb}$  ainsi formé doit se placer à un potentiel très voisin, si bien qu'il n'est pas possible d'observer une variation du potentiel à la fin de la réaction de réduction  $\text{PbO} \rightarrow \text{Pb}$ .

$$-i = 0,1 \text{ mA.}$$

Nous obtenons dans ce cas quatre paliers : les trois derniers correspondent à la formation des mêmes composés que dans le cas précédent. Le premier doit donc correspondre à la réduction du dioxyde  $\text{PbO}_2$  en un nouvel oxyde  $\text{PbO}_y$  ( $1 < y < x < 2$ ).

$$-i = 0,03 \text{ mA.}$$

Les résultats sont identiques à ceux du cas précédent.

En conclusion, deux oxydes intermédiaires du plomb au maximum peuvent exister au cours de la réduction du dioxyde en milieu  $\text{NaOH}$   $10^{-2} \text{ N}$ , ce qui est en accord avec les résultats donnés par le tracé des courbes intensité-potentiel.

b) INFLUENCE DE LA QUANTITÉ D'OXYDE. — Pour une même intensité du courant de réduction,  $i = 0,3 \text{ mA}$  l'étude de la réduction du dioxyde a été réalisée avec des quantités de dépôt différentes :  $i = 1 \text{ mA}$ ,  $t = 30 \text{ sec}$ ,  $60 \text{ sec}$ ,  $90 \text{ sec}$ .

Nous observons la proportionnalité de la longueur des paliers à la quantité de dioxyde déposée.

Des essais effectués à d'autres intensités montrent que le nombre de paliers ne dépend pas de la quantité de dioxyde initiale.

c) APPLICATION AU TRACÉ DES COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL. — La série des courbes  $E = f(t)$  tracées pour les différentes intensités du courant

de réduction permet de tracer les diverses courbes intensité-potentiel de réduction du dioxyde de plomb et des oxydes inférieurs. C'est le problème inverse de celui exposé dans l'introduction : les potentiels des paliers d'une courbe  $E = f(t)$  correspondent aux potentiels des différentes courbes  $i = f(E)$  pour l'intensité imposée.

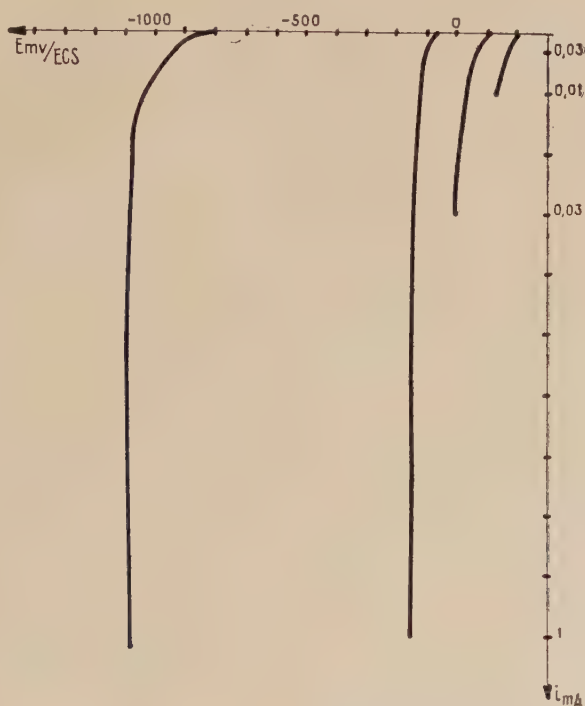


Fig. 7. — Courbes  $i - E$  expérimentales tracées à partir des courbes  $E = f(t)$  à intensité constante. Dépôt de  $\text{PbO}_2$  :  $i = 1 \text{ mA}$  ;  $t = 30 \text{ sec}$ .

Nous obtenons ainsi une série de courbes de forme exponentielle (fig. 7) ; certaines sont limitées à des intensités assez faibles. En comparant avec les courbes intensité-potentiel obtenues directement, on constate la similitude, au point de vue de la valeur des potentiels, avec les parties de courbes précédant chaque maximum.

3) Étude à potentiel constant. — Le principe est d'effectuer la réduction du dioxyde à un potentiel donné et constant et de déterminer la quantité d'électricité nécessaire pour effectuer cette réduction.

Cette méthode présente des avantages sur la précédente : en effet,

au potentiel constant imposé, il va se produire une réaction électrochimique globale, qui peut être la somme de plusieurs réactions électrochimiques simples ; mais un seul oxyde de plomb est stable à ce potentiel, de telle sorte que, à la fin de la réduction, seul cet oxyde sera présent sur l'électrode et la quantité d'électricité mise en jeu dans la réaction correspondra à la réduction du dioxyde  $\text{PbO}_2$  en un oxyde bien déterminé.

Le calcul de la quantité d'électricité et la mise en évidence du point équivalent peuvent être réalisés à partir du tracé de la courbe : intensité du courant en fonction du temps. En effet, considérons les différentes courbes intensité-potentiel de réduction du dioxyde et des oxydes de plomb inférieurs. En imposant une valeur de potentiel telle qu'il se forme l'oxyde de plomb immédiatement inférieur au dioxyde, l'intensité de courant sera déterminée et restera constante tant qu'il y aura du dioxyde sur l'électrode. Puis, dès que tout le dioxyde a été réduit, la courbe de réduction correspondante disparaît, et l'intensité du courant devient pratiquement nulle. Il suffit de déterminer la surface de la courbe intensité-temps, donc de connaître l'intensité de courant pendant la réduction et le temps pendant lequel cette intensité reste différente de zéro, pour en déduire la quantité d'électricité mise en jeu dans la réaction.

Mais, en réalité, nous avons vu que les courbes intensité-potentiel dépendent de la quantité d'oxyde déposée sur l'électrode. Au cours de l'électrolyse, l'intensité du courant va donc diminuer lentement, et il faudra tracer avec soin la courbe intensité-temps. Nous avons enregistré ces courbes à l'aide d'un suiveur de spot (voir annexe expérimentale).

D'autre part, dans le cas où la réduction conduit à d'autres oxydes inférieurs, l'intensité ne peut pas rester constante pendant toute la réaction, étant donné qu'il doit se former simultanément plusieurs oxydes sur l'électrode.

L'expérience montre que deux facteurs principaux influent sur les résultats obtenus : le potentiel imposé à l'électrode et la quantité d'oxyde déposée. Nous allons étudier l'influence de ces deux grandeurs et considérer, pour terminer, la possibilité du tracé des courbes intensité-potentiel à partir des courbes intensité-temps obtenues pour différentes valeurs du potentiel.

a) INFLUENCE DE LA VALEUR DU POTENTIEL IMPOSÉ. — Les expériences ont été conduites de la manière suivante : une électrode de Pt recouverte de dioxyde de plomb ( $i = 0,92$  mA,  $t = 60$  sec) est réduite à une série de potentiels variant de 10 mV en 10 mV de 0,150 V à 0 V par rapport à l'électrode au calomel saturée. Les courbes intensité-temps correspondantes ont été tracées et les quantités d'électricité mises en jeu dans chaque cas déterminées à l'aide d'un planimètre.



Le tableau suivant donne les résultats obtenus :

$E_{V/E. C. S.}$	$Q_{\mu C}$
0,150	0
0,140	0
0,130	0
0,120	26 690
0,110	26 030
0,100	34 690
0,090	38 240
0,080	37 300
0,070	41 000
0,060	40 360
0,050	40 800
0	37 960

Ces résultats montrent, d'une part, que la réduction du dioxyde de plomb ne peut avoir lieu que pour des potentiels inférieurs ou égaux à 0,120 V/E. C. S. D'autre part, le dépôt du dioxyde de plomb sur l'électrode à partir d'une solution d'ions  $Pb^{2+}$  correspondait à une quantité d'électricité de 55 200 microcoulombs. Il est facile d'en déduire que, pour des potentiels de 0,120 V et 0,110 V, il y a formation d'un oxyde de plomb de formule moyenne  $PbO_{1,52}$  très proche de  $Pb_2O_3$  et que, pour les valeurs inférieures du potentiel, on observe la formation d'oxydes de plomb dont la formule varie de  $PbO_{1,37}$  à  $PbO_{1,26}$ . Les erreurs dues à la détermination de la surface des courbes intensité-temps n'expliquent pas entièrement les écarts obtenus dans le deuxième cas avec la formule  $Pb_3O_4$ . On peut donc seulement conclure à la formation d'oxydes de formule très voisine de  $Pb_3O_4$ .

Si l'électrode recouverte d'oxyde est portée à un potentiel négatif, les résultats correspondent toujours à des quantités d'électricité inférieures ou au plus égales à la quantité d'électricité correspondant à l'oxyde  $Pb_3O_4$ . L'oxyde  $PbO$  n'a jamais pu être mis en évidence. La mauvaise conductibilité électrique de ce dernier oxyde doit en être la cause : nous avons en effet les valeurs respectives suivantes pour les conductibilités :

$$\begin{aligned} PbO_2 \kappa &= 11\,000\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1} \\ PbO \kappa &= 19,5 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

En se plaçant à un potentiel pour lequel théoriquement il doit y avoir réduction du dioxyde  $PbO_2$  en oxyde  $PbO$ , il peut se former autour de l'électrode un film très mince de  $PbO$ , suffisant pour que le courant ne puisse plus passer, alors qu'il reste encore des oxydes supérieurs à  $PbO$  sur l'électrode.

Quant à la réduction jusqu'au métal lui-même, elle est très difficile

à étudier du fait de la réduction simultanée de l'eau en hydrogène. En effet, l'additivité des intensités de courant n'est pas réalisée avec une précision suffisante pour permettre de calculer l'intensité due uniquement à la réduction du dioxyde en plomb. D'autre part, l'intensité du courant de réduction de l'eau n'est pas stable et la courbe intensité-temps ainsi obtenue n'est pas utilisable pour la détermination précise d'une quantité d'électricité.

b) INFLUENCE DE LA QUANTITÉ D'OXYDE. — Les mêmes expériences que dans le cas précédent ont été reprises pour toute la série des potentiels, mais avec des quantités de dépôt de dioxyde différentes :  $i = 0,92 \text{ mA}$ ,  $t = 30 \text{ sec}$ ,  $75 \text{ sec}$ ,  $90 \text{ sec}$ .

Le tableau suivant donne les valeurs expérimentales des quantités d'électricité obtenues dans chaque cas (chiffres de gauche), ainsi que les valeurs théoriques correspondant à la formation de  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (chiffres de droite).

Dans les différents cas étudiés, on observe toujours la formation de deux oxydes intermédiaires différents, suivant la valeur du potentiel. Cependant, les potentiels de formation de ces deux oxydes varient avec la quantité d'oxyde : ils tendent vers des valeurs plus faibles, quand cette quantité diminue.

Les mêmes remarques que ci-dessus peuvent être faites au sujet de la formation de l'oxyde  $\text{PbO}$  et du métal.

$E_V/E. \text{ C. S.}$	$Q_{\mu\text{C}}$			
	$t = 30 \text{ sec}$	$t = 45 \text{ sec}$	$t = 75 \text{ sec}$	$t = 90 \text{ sec}$
0,120	13 300	19 340	33 600	
0,110	14 900	20 360	34 400	
0,100	14 250	20 720	41 600	
0,090	16 360	26 030	43 780	
0,080		26 760	45 100	
0,070		27 120	45 520	
0,060		27 050	46 980	
0,050		26 400	49 800	
0		26 200	48 100	
	13 800	20 700	34 500	
	18 400	27 600	46 600	
				61 600
				60 360
				55 200

c) APPLICATION AU TRACÉ DES COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL. — Théoriquement, les différentes valeurs maxima de l'intensité, obtenues sur chaque courbe intensité-temps, devraient permettre de tracer les courbes intensité-potentiel. Pratiquement, cela n'est pas réalisable.

En effet, si la valeur du potentiel, à laquelle est réalisée l'expérience, est imposée brutalement, l'intensité du courant prend une valeur très

importante et de beaucoup supérieure à la valeur prévue d'après les courbes  $i = f(E)$  tracées dans les cas précédents. Cela peut être, soit un courant capacitif, soit un courant dû à des impuretés entourant l'électrode (courant faradaïque résiduel), soit les deux phénomènes simultanément. Cette intensité de courant décroît d'ailleurs immédiatement et reprend rapidement une valeur normale.

Pour éviter ce phénomène, les courbes  $i = f(t)$  ont été tracées en faisant varier lentement le potentiel à partir de la valeur d'équilibre jusqu'à la valeur à imposer. Mais de cette manière, les intensités de courant maxima correspondant à chaque potentiel ne sont pas connues, et il n'est pas possible ainsi de tracer les courbes intensité-potentiel.

4) Conclusion. — Les trois méthodes que nous venons de présenter pour l'étude des oxydes de plomb en milieu  $\text{NaOH} \cdot 10^{-2} \text{ N}$  présentent chacune leurs avantages et se complètent.

La première : tracé direct des courbes  $i = f(E)$  ne donne que des résultats qualitatifs, mais elle est très simple et très rapide ; aussi l'avons-nous utilisée pour la suite de l'étude des oxydes de plomb dans d'autres milieux.

Les deux dernières méthodes conduisent à des résultats quantitatifs intéressants : formation d'oxydes de formules voisines de  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .

D'autre part, la comparaison des domaines de potentiel dans lesquels peuvent exister les différents oxydes montre qu'ils concordent tout à fait dans les trois méthodes, excepté pour l'oxyde  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ . En effet, ce dernier, lorsqu'il est décelé par le tracé des courbes  $i = f(E)$ , existe à des potentiels plus élevés de 100 à 150 mV que dans les autres cas.

II. Étude de la réduction de  $\text{PbO}_2$  dans d'autres milieux. — La réduction du dioxyde de plomb a été effectuée dans les milieux tamponnés de pH 11 et 8,8 en suivant la réaction uniquement par le tracé des courbes intensité-potentiel ; en effet, cette méthode permet d'avoir rapidement et simplement des résultats intéressants.

Toutes les courbes ont été tracées avec la même vitesse de polarisation, mais avec des quantités de dépôt de dioxyde de plomb différentes. Elles présentent la même allure que dans le cas précédemment étudié. Cependant, on constate que le nombre de maxima varie avec le pH. Ainsi, à pH 11, trois maxima apparaissent, alors qu'à pH 8,8, il n'en existe que deux.

Les valeurs des potentiels de réduction des différents oxydes devraient théoriquement varier avec le pH, mais l'expérience montre que seul le potentiel de réduction de l'oxyde  $\text{PbO}$  en métal  $\text{Pb}$  augmente quand le pH diminue. Le potentiel de réduction de l'eau lui-même ne varie pas quand le pH varie.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus à  $pH$  12 permet, d'après les valeurs des potentiels des différents maxima, de conclure à la formation des composés suivants :

$pH$ 11 . . . .	$Pb_3O_4$	$PbO$	$Pb$
$pH$ 8,8. . . .		$PbO$	$Pb$

D'autre part, la variation de la quantité de dioxyde de plomb déposée entraîne une variation de la hauteur des maxima dans le même sens. On constate de plus que, pour des dépôts plus importants, le maximum correspondant à la réduction de l'oxyde  $PbO$  en métal  $Pb$  a tendance à disparaître complètement. Au contraire, c'est dans ce cas de dépôts peu importants que l'apparition de la réduction du dioxyde  $PbO_2$  en oxyde  $Pb_2O_3$  avait pu être observée en milieu  $NaOH$ .  $10^{-2}$  N.

En conclusion, suivant le  $pH$  du milieu, le dioxyde  $PbO_2$  est réduit, soit avec formation intermédiaire des oxydes  $Pb_2O_3$  et  $Pb_3O_4$  ou de l'oxyde  $Pb_3O_4$  seul, soit par passage direct à l'oxyde  $PbO$ .

#### D. — Étude de l'oxydation de $Pb$ .

Cette étude a été réalisée de manière analogue à celle de la réduction du dioxyde de plomb. Un fil de  $Pt$  recouvert d'un dépôt électrolytique de  $Pb$  est soumis à une oxydation en milieu alcalin. Deux méthodes seulement ont été utilisées : tracé des courbes intensité-potentiel, coulométrie à intensité constante. Dans ce cas, la troisième méthode à potentiel constant ne peut pas donner de résultats satisfaisants ; en effet, contrairement au dépôt de  $PbO_2$ , le dépôt de  $Pb$ , par réduction à intensité constante d'une solution d'ions  $Pb^{2+}$ , n'est pas quantitatif : il y a simultanément réduction des ions  $H^+$  (pour les intensités de courant utilisées : de l'ordre de 1 mA). D'autre part, étant donné que la courbe intensité-potentiel de réduction des ions  $H^+$  est peu reproductible, la quantité de  $Pb$  déposé doit varier avec chaque expérience.

Les différentes courbes ont été tracées en milieux tamponnés de  $pH$  12, 11 et 8,8.

1) Tracé des courbes intensité-potentiel. — Les courbes obtenues sont tout à fait analogues à celles observées dans le cas de la réduction du dioxyde  $PbO_2$ . Différents maxima d'intensité apparaissent au fur et à mesure de l'augmentation du potentiel.

Deux maxima seulement peuvent être observés. Le premier correspond à la formation de l'oxyde  $PbO$  qui n'est pratiquement pas conducteur. Le deuxième maximum apparaît nettement aux  $pH$  11 et 12 ; mais il est très près de la courbe d'oxydation de l'eau à  $pH$  8,8 de telle sorte qu'il n'est visible que sous forme d'un palier d'intensité.

Ce deuxième maximum peut correspondre à deux réactions différen-

tes : oxydation directe de l'oxyde  $\text{PbO}$  en dioxyde  $\text{PbO}_2$  ou oxydation de  $\text{PbO}$  en un oxyde intermédiaire. Dans ce dernier cas, l'oxydation en dioxyde interviendrait à des potentiels égaux ou supérieurs au potentiel d'oxydation de l'eau. L'étude à intensité constante, décrite plus loin, va nous permettre de montrer que c'est la deuxième hypothèse qui est réalisée.

La variation de la quantité du dépôt de plomb entraîne une variation dans le même sens de la hauteur des maxima ; cependant, il n'y a aucun déplacement des potentiels de ces maxima.

De même, la variation du  $\text{pH}$  n'entraîne pratiquement pas de changement dans les valeurs des potentiels aussi bien des maxima que de la courbe d'oxydation de l'eau.

2) Étude à intensité constante. — Les différentes intensités utilisées pour l'oxydation du plomb sont les suivantes : 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,8 ; 1 ; 2 ; 3 mA.

A partir des courbes potentiel-temps obtenues pour chacune de ces intensités, nous avons pu tracer les courbes intensité-potentiel. Pour les trois valeurs différentes de  $\text{pH}$  étudiées, les résultats sont semblables : on obtient quatre courbes de forme exponentielle. La première correspond à l'oxydation du plomb métallique en oxyde  $\text{PbO}$  ; la suivante doit représenter l'oxydation de l'oxyde  $\text{PbO}$  en un oxyde intermédiaire entre  $\text{PbO}$  et  $\text{PbO}_2$  : il ne peut s'agir de l'oxydation directe en dioxyde  $\text{PbO}_2$ , du fait de l'existence de deux autres courbes intensité-potentiel à des potentiels plus positifs.

La dernière courbe a la particularité de n'apparaître qu'à partir d'une certaine intensité. Cela montre que, aux faibles intensités pour lesquelles nous tracions directement les courbes intensité-potentiel, l'oxydation de l'eau et celle de l'oxyde intermédiaire étaient confondues. Les deux phénomènes se produisant avec des vitesses différentes (oxydation de l'eau plus lente que l'oxydation de l'oxyde), les courbes deviennent distinctes à partir d'une certaine valeur de l'intensité.

Comme nous l'avons vu plus haut, à cause des conditions dans lesquelles se fait le dépôt de plomb, il n'est pas possible de déterminer, par la méthode à potentiel constant, la formule de l'oxyde intermédiaire formé.

**Conclusion.** — Cette étude du système oxydo-réducteur  $\text{Pb (II)}/\text{Pb (IV)}$  nous a permis d'appliquer différentes méthodes électrochimiques et de montrer quelles étaient les plus convenables pour chaque problème abordé.

Grâce au tracé des courbes intensité-potentiel, nous avons pu montrer que les systèmes  $\text{Pb}^{2+}/\text{PbO}_2$  et  $\text{HPbO}_2^-/\text{PbO}_2$  sont lents. Le tableau suivant donne les caractéristiques de ces systèmes dans différents milieux.



	HClO <sub>4</sub> . 10 <sup>-2</sup> N	Tampon pyridine	NaOH. 10 <sup>-1</sup> N
E $\frac{1}{2}$ V/E. C. S. .	1,27	0,91	0,31
$\alpha$ . . . . .	0,88	0,36	0,63
$\beta$ . . . . .	—	—	0,39

Mais pour l'étude des oxydes de plomb, les résultats obtenus par le tracé des courbes intensité-potentiel sont uniquement qualitatifs. La coulométrie à intensité constante et surtout la coulométrie à potentiel constant nous ont offert de plus grandes possibilités, en particulier pour la détermination des différents produits formés au cours d'une réduction ou d'une oxydation, ainsi que des domaines de potentiels dans lesquels peut exister chaque oxyde de plomb.

Nous avons pu mettre en évidence la formation d'un oxyde de formule très voisine de Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, soit par réduction du dioxyde PbO<sub>2</sub>, soit par oxydation du métal dans les différents milieux étudiés. Un autre oxyde de formule voisine de Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été obtenu, seulement dans le cas particulier de la réduction du dioxyde présent en faible quantité. L'étude en fonction du pH nous a montré que cette grandeur n'avait qu'une très faible influence sur les domaines de potentiel où existent les différents oxydes.

Les méthodes ainsi utilisées peuvent être appliquées à tous les autres éléments qui donnent une série d'oxydes en milieu alcalin.

## CHAPITRE II

### Applications diverses de la connaissance des courbes intensité-potentiel.

Les applications des courbes intensité-potentiel sont nombreuses. En dehors de l'analyse directe des phénomènes que nous avons pu faire dans le chapitre précédent, deux autres types d'applications peuvent être envisagés :

— la prévision des réactions de nature électrochimique. C'est ce que nous allons montrer pour les réactions suivantes : attaque du plomb, réduction par le plomb, oxydation par le dioxyde de plomb ;

— la réalisation de réactions électrochimiques, ainsi que l'amélioration de leur rendement, basée sur la possibilité de déplacer les courbes intensité-potentiel par différents moyens connus : formation de

complexes, variation du  $pH$ , de la nature et de la surface de l'électrode. Les préparations électrochimiques et les dosages en seront des exemples.

### A. — Prévion des réactions.

L'étude théorique de la prévion des réactions et de leur vitesse à l'aide des courbes intensité-potential a déjà été présentée par J. Coursier <sup>(15)</sup>. Nous en reprenons l'explication pour rendre plus claire la suite de notre exposé. L'oxydation par le dioxyde de plomb a été choisie comme exemple, cependant le principe reste le même pour les réactions d'attaque et de réduction par le plomb.

Considérons les deux systèmes oxydo-réducteurs suivants :



Nous supposons que  $E_2 > E_1$ , c'est-à-dire que  $\text{Ox}_2$  peut réagir chimiquement sur  $\text{Red}_1$ , mais nous supposons de plus que cette réaction chimique est très lente.

Si l'on trace les courbes intensité-potential d'oxydation de  $\text{Red}_1$  et de réduction d' $\text{Ox}_2$  à une électrode de platine, on peut avoir les deux positions respectives suivantes (fig. 8 et 9).

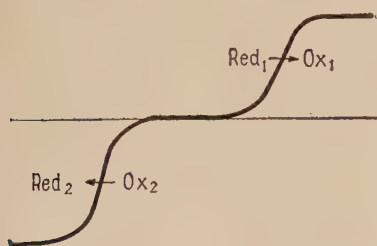


Fig. 8.

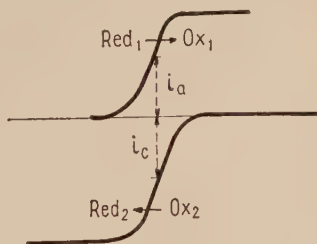


Fig. 9.

Si on plonge une électrode de platine isolée dans une solution contenant  $\text{Red}_1$  et  $\text{Ox}_2$ , cette électrode prend un potentiel pour lequel l'intensité de courant totale est nulle, c'est-à-dire pour lequel on a :

$$i_{\text{anodique}} = i_{\text{cathodique}}.$$

Dans le cas de la figure 8, une intensité de courant totale nulle correspond à un potentiel pour lequel les intensités anodique et cathodique sont pratiquement nulles. La réaction chimique correspondante ne

<sup>(15)</sup> J. COURSIER, *Thèse Paris*, 1954.

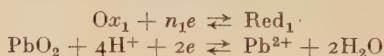
se produit donc, en présence d'un fil de platine, qu'avec une vitesse négligeable.

Dans le cas de la figure 9 au contraire, l'électrode de platine prend un potentiel correspondant à l'intensité  $i = i_a = i_c$ . La réaction chimique se produit alors avec une vitesse qui est proportionnelle à l'intensité du courant  $i$ .

Cette dernière expérience illustre bien le phénomène de la catalyse hétérogène : une réaction chimique lente est rendue rapide par la présence d'un fil de platine.

Considérons maintenant le cas où l'oxydant  $Ox_2$  est constitué par un dépôt de  $PbO_2$  sur l'électrode.

Les deux réactions électrochimiques sont alors les suivantes :



(si nous sommes dans le cas d'un milieu acide).

Il y a encore deux possibilités au point de vue de la position respective des courbes (fig. 10 et 11).

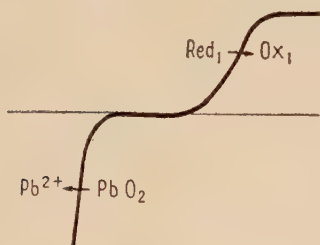


Fig. 10.

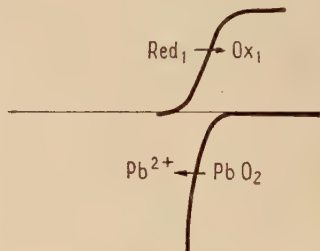


Fig. 11.

Dans le cas de la figure 10 où les domaines de potentiels pour lesquels il y a, d'une part oxydation de  $Red_1$ , d'autre part réduction de  $PbO_2$ , sont distincts, les deux courbes intensité potentiel d'oxydation et de réduction peuvent être tracées expérimentalement.

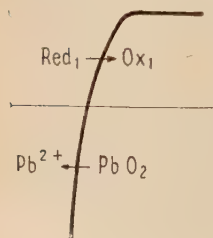


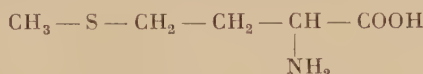
Fig. 12.

Au contraire, dans le cas de la figure 11, les deux domaines de potentiel ont une partie commune. Nous pouvons tracer la courbe de réduction de  $PbO_2$  s'il n'y a pas  $Red_1$  en solution. Mais dans le cas du tracé de la courbe d'oxydation de  $Red_1$ , nous obtiendrons toujours la courbe somme de la courbe de réduction de  $PbO_2$  et de la courbe d'oxydation de  $Red_1$  (fig. 12), puisque les deux composés  $PbO_2$  et  $Red_1$  sont toujours en présence l'un de l'autre.

La vitesse de la réaction chimique dépend donc, d'après ce que nous avons vu dans le premier exemple, de la valeur de la pente de la courbe intensité-potentiel somme pour une intensité nulle. Si la pente est très grande, la réaction se produit avec une vitesse importante ; si la pente est nulle, la vitesse de réaction est négligeable. Nous voyons donc que c'est uniquement dans le cas de la figure 12 que la réaction d'oxydo-réduction peut se produire avec une vitesse notable.

Nous nous sommes limité à l'étude expérimentale de l'oxydation par le dioxyde de plomb, les réactions d'attaque du plomb et de réduction par le plomb étant beaucoup plus connues.

Nous avons choisi comme exemple l'oxydation de la méthionine. La méthionine est un thioaminoacide de formule :

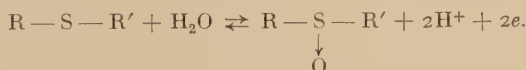


soit symboliquement  $\text{R} - \text{S} - \text{R}'$ .

De nombreux dosages de ce composé ont été décrits, en particulier, par oxydation par  $\text{H}_2\text{O}_2$  <sup>(16)</sup> et par  $\text{PbO}_2$  <sup>(17)</sup> en milieu acide. Dans ce dernier cas, les auteurs effectuent ensuite un dosage polarographique des ions  $\text{Pb}^{2+}$  obtenus par la réduction de  $\text{PbO}_2$ .

Suivant que l'on oxyde par  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou par  $\text{PbO}_2$ , le produit obtenu est différent.

Avec  $\text{H}_2\text{O}_2$ , on s'arrête au stade de sulfoxyde :



Avec  $\text{PbO}_2$ , l'oxydation va plus loin, et l'on obtient le sulfone :



C'est cette dernière réaction que nous avons étudiée par le tracé des courbes intensité-potentiel à une électrode de  $\text{PbO}_2$ , dans les milieux de différents  $p\text{H}$  et pour différentes concentrations de méthionine.

Nous avons effectué le tracé des courbes intensité-potentiel dans les différents milieux suivants :  $\text{HClO}_4$  N,  $\text{HClO}_4$ .  $10^{-2}$  N, tampon pyridine-ion pyridinium,  $\text{NaNO}_3$  M (fig. 13, 14, 15). Dans les deux premiers cas, les courbes obtenues sont semblables.

Nous avons pu faire les observations suivantes :

— dans les milieux  $\text{HClO}_4$  N,  $\text{HClO}_4$ .  $10^{-2}$  N,  $\text{NaNO}_3$  M, il y a apparition en oxydation d'un palier de hauteur proportionnelle à la concentration de la méthionine dans la solution (pour les concentrations

<sup>(16)</sup> J. J. KOLB et G. TOENNIES, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 723-724 ; G. TOENNIES et J. J. KOLB, *J. Biol. Chem.*, 1941, **140**, 131-134.

<sup>(17)</sup> T. NOTO et M. MATSUOKA, *Bunseki Kagaku*, 1956, **5**, 141-144.

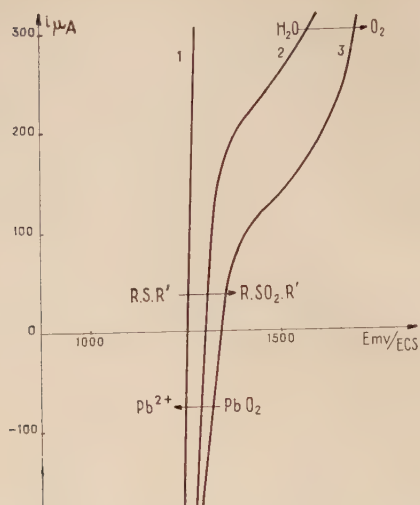


Fig. 13. — Courbes  $i$ — $E$  d'oxydation et de réduction. Electrode de  $\text{PbO}_2$ . Milieu  $\text{HClO}_4$  N.

(1) Méthionine  $10^{-2}$  M ; (2) Méthionine  $10^{-3}$  M ; (3) Méthionine  $5 \cdot 10^{-4}$  M.

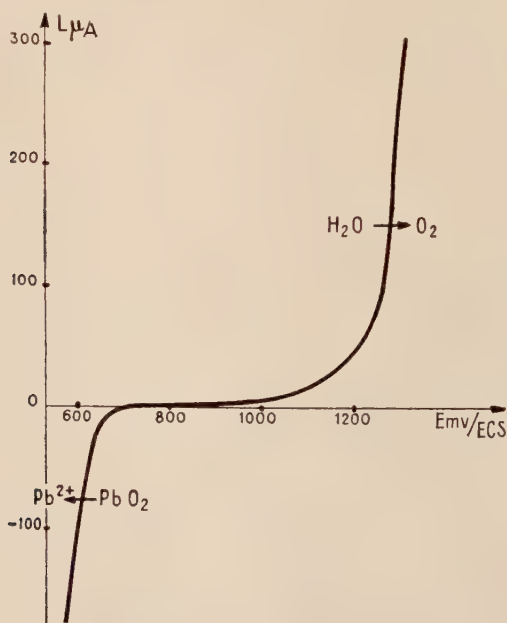


Fig. 14. — Courbes  $i$ — $E$  d'oxydation et de réduction. Electrode de  $\text{PbO}_2$ . Tampon pyridine-ion pyridinium. Méthionine  $10^{-3}$  M.



$5 \cdot 10^{-4}$  M et  $10^{-3}$  M). On peut donc oxyder électrochimiquement la méthionine dans les trois milieux cités ci-dessus.

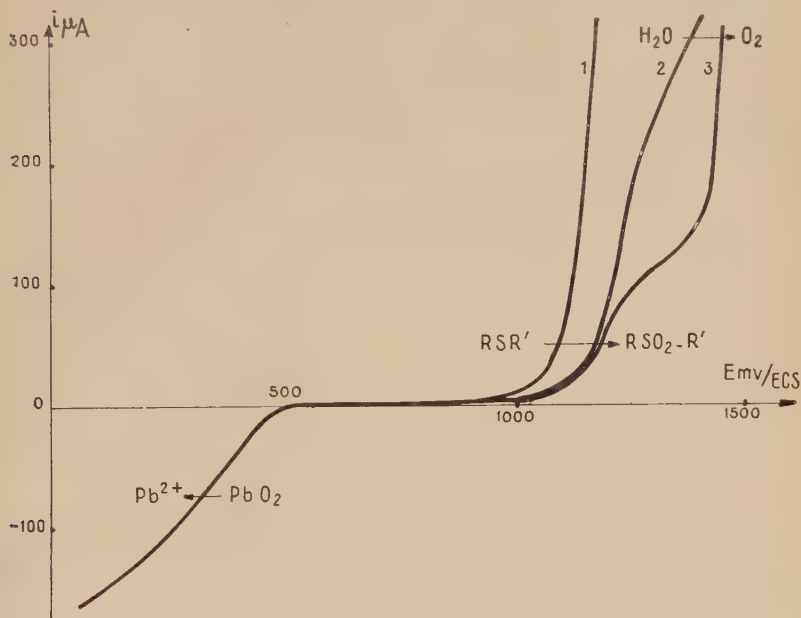


Fig. 15. — Courbes  $i$  —  $E$  d'oxydation et de réduction. Électrode de  $PbO_2$ . Milieu  $NaNO_3$  M.

(1) Méthionine  $10^{-2}$  M ; (2) Méthionine  $10^{-3}$  M ; (3) Méthionine  $5 \cdot 10^{-4}$  M.

En milieu tampon pyridine-ion pyridinium, la courbe d'oxydation de la méthionine est confondue avec celle du tampon seul. Ce milieu est donc à rejeter : puisque la méthionine ne peut pas être oxydée électrochimiquement à une électrode de  $PbO_2$ , *a fortiori* l'oxydation chimique par  $PbO_2$  n'est pas possible ;

— dans les milieux  $HClO_4$  N et  $HClO_4 \cdot 10^{-2}$  N, on constate que la pente des courbes intensité-potential pour une intensité nulle est très grande, presque infinie pour une concentration de méthionine de  $10^{-2}$  M.

Cette même pente est pratiquement nulle dans le cas des courbes tracées en milieu  $NaNO_3$  M.

Cela nous permet donc de prévoir que la méthionine est oxydée par  $PbO_2$  en milieu acide N à  $10^{-2}$  N, mais non en milieu neutre.

Nous avons vérifié de manière qualitative que ces prévisions sont justifiées en faisant les essais suivants : on ajoute du dioxyde de plomb

en poudre à différentes solutions constituées par les trois milieux dans lesquels nous avons observé une oxydation électrochimique de la méthionine, ces milieux étant d'une part à l'état pur, d'autre part additionnés de méthionine. Après agitation, la présence d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  est recherchée dans ces différentes solutions.

La réaction a été positive dans le cas des solutions  $\text{HClO}_4$  N et  $\text{HClO}_4$ .  $10^{-2}$  N contenant de la méthionine et négative dans les autres cas.

L'oxydation de la méthionine par  $\text{PbO}_2$  est donc effective en milieu acide (N et  $10^{-2}$  N) et n'a pas lieu en milieu neutre.

### B. — Application aux dosages et aux préparations électrochimiques.

1) **Dosages électrochimiques.** — Deux sortes de dosages peuvent être envisagées à partir des courbes intensité-potentiel du système du plomb tracées ci-dessus :

— les dosages mettant en jeu le palier de diffusion dû à l'oxydation des ions de Pb (II).

Mais en milieu acide, ce palier n'est pas assez long pour pouvoir être utilisé.

En milieu alcalin, les auteurs précités <sup>(1)</sup> ont mis au point le dosage du plomb par voltammétrie et ont obtenu une bonne précision dans le domaine de concentration  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  M ;

— les dosages utilisant la dissolution par réduction cathodique d'un dépôt de dioxyde de plomb en milieu acide.

Une telle méthode présente un certain intérêt : en effet, un dosage classique du plomb utilise le dépôt du dioxyde par électrolyse sur une électrode de platine, puis la pesée de ce dépôt. Mais du fait de l'entraînement d'une certaine quantité d'eau, des corrections arbitraires doivent être faites.

Nous avons donc voulu remplacer la pesée du dioxyde de plomb par une détermination électrochimique : coulométrie à intensité constante. La méthode indicatrice était une potentiométrie à courant nul : le potentiel mesuré entre l'électrode recouverte de dioxyde de plomb et une électrode de référence devait présenter une brusque variation quand tout le dioxyde de plomb était dissous. Mais ce dosage s'est révélé impossible, car le saut de potentiel se produisait alors qu'il restait encore du dioxyde de plomb sur l'électrode.

2) **Préparations électrochimiques.** — Les conditions les meilleures dans lesquelles peuvent être réalisées les préparations électrochimiques sont facilement déterminées à partir des courbes intensité-potentiel.

D'autre part, tous les moyens connus dont on dispose pour déplacer ces courbes peuvent nous permettre d'améliorer encore les rendements des réactions.

C'est ainsi que l'utilisation d'une électrode de dioxyde de plomb semble devoir être intéressante en milieu très oxydant. De nombreux auteurs l'ont étudiée pour différentes préparations électrochimiques : acide periodique <sup>(18)</sup> <sup>(19)</sup>, acide sélénique <sup>(20)</sup>, periodates <sup>(21)</sup>, chromates <sup>(22)</sup>, et l'ont comparée à l'électrode de Pt. Bien qu'ils aient obtenu un meilleur rendement à l'électrode de PbO<sub>2</sub> qu'à celle de Pt, leurs explications diffèrent. Ceci peut se comprendre du fait que les différents auteurs <sup>(18)</sup> <sup>(23)</sup> qui ont déterminé la surtension de l'oxygène à une électrode de PbO<sub>2</sub> ne sont pas d'accord pour dire que cette surtension est supérieure à celle obtenue à des électrodes usuelles.

Nous nous sommes donc proposé d'expliquer ces phénomènes en faisant une étude détaillée de l'oxydation électrochimique de l'eau à une électrode de Pt, puis à des électrodes d'oxyde au moyen des courbes intensité-potentiel.

### CHAPITRE III

## Domaine d'électro-activité.

**Introduction.** — Les électrodes couramment utilisées peuvent être classées en trois groupes différents :

— les électrodes inattaquables en réduction et attaquables en oxydation : ce sont la plupart des électrodes métalliques ;

— les électrodes inattaquables en oxydation et attaquables en réduction : ce sont les électrodes constituées par des oxydes métalliques ou des sels ;

— les électrodes inattaquables en réduction et pratiquement inattaquables en oxydation : c'est le cas de certaines électrodes constituées par des métaux difficilement oxydables, tels que le platine, qui se

<sup>(18)</sup> E. MÜLLER et M. SOLLER, *Z. Elektrochem.*, 1905, **11**, 863-872 ; K. SUGINO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1950, **23**, 115-120 ; J. MIZUGUCHI, *J. Electrochem. Soc. Japan*, 1951, **49**, 380-383 ; P. JONES, R. LIND et W. F. K. WYNNE-JONES, *Trans. Faraday Soc.*, 1954, **50**, 972-979 ; S. S. LORD et L. B. ROGERS, *Anal. Chem.*, 1954, **26**, 284-295.

<sup>(19)</sup> H. H. WILLARD et R. R. RALSTON, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 1932, **62**, 239-254.

<sup>(20)</sup> L. M. DENNIS et J. P. KOLLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1919, **41**, 949-970.

<sup>(21)</sup> A. HICKLING et S. H. RICHARDS, *J. Chem. Soc.*, 1940, 256-264.

<sup>(22)</sup> R. F. J. GROSS et A. HICKLING, *J. Chem. Soc.*, 1937, 325-330.

<sup>(23)</sup> E. MÜLLER, *Z. Elektrochem.*, 1904, **10**, 49-58.

recouvrent, à partir de certaines valeurs élevées du potentiel, d'un film d'oxyde conducteur.

Cette classification nous montre donc l'existence de deux sortes de limitation pour le tracé de toute courbe intensité-potentiel : limitation par l'oxydation ou la réduction de l'électrode, limitation par l'oxydation ou la réduction du solvant.

1) **Limitation par l'oxydation ou la réduction de l'électrode.** — Cette limitation dépendra tout d'abord de la nature de l'électrode, c'est-à-dire du potentiel d'oxydo-réduction du système métal-ion métallique et ensuite de la nature du milieu étudié.

En effet, si l'ion métallique formé par oxydation du métal de l'électrode peut former un complexe ou un précipité avec l'un des ions de la solution, tout se passe comme s'il y avait variation du potentiel normal du système vers les potentiels négatifs. L'électrode s'oxyde ainsi plus facilement, le domaine de potentiels explorable est alors plus limité vers les potentiels positifs.

C'est ainsi que l'argent, qui s'oxyde en ion  $\text{Ag}^+$  en milieu acide perchlorique avec un potentiel normal de 0,80 V, s'oxyde en  $\text{AgCl}$  en milieu chlorure ; le potentiel normal apparent est alors égal à 0,22 V.

De même le cuivre peut s'oxyder à l'état d'ion  $\text{Cu}^{2+}$  en milieu acide ou à l'état d'oxyde  $\text{CuO}$  en milieu neutre ou alcalin.

Le mercure, qui est le métal le plus utilisé, soit sous forme d'électrode à gouttes, soit sous forme de nappe, peut donner naissance à des ions  $\text{Hg}_2^{2+}$  ou à  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  en milieu chlorure.

De même, en réduction, il est possible d'observer, suivant le  $p\text{H}$  du milieu, soit la dissolution des électrodes d'oxydes à l'état d'ion métallique, soit la réduction en un autre oxyde et pouvant aller jusqu'au métal lui-même.

L'avantage de ces électrodes dont l'utilisation semble limitée du fait de leur attaque réside dans la valeur de leur surtension d'hydrogène ou d'oxygène qui sera explicitée dans le paragraphe suivant.

2) **Limitation par l'oxydation ou la réduction du solvant et des ions de l'électrolyte indifférent.** — Dans les domaines de potentiels où l'électrode ne peut pas subir une oxydation ou une réduction, ce sont les phénomènes d'oxydation ou de réduction des corps en solution ou du solvant qui interviennent.

Quand le solvant utilisé n'est pas ionisé, il est nécessaire d'ajouter un électrolyte en solution pour permettre le passage du courant. Cet électrolyte est si possible un composé dont les ions ne sont pas électroactifs, de telle sorte que son oxydation ou sa réduction n'intervienne pas pour limiter l'étude des phénomènes.

En éliminant ainsi la limitation par les ions de l'électrolyte indiffé-

rent, il reste la seule limitation par le solvant. Nous avons étudié uniquement le solvant le plus usuel : l'eau.

L'eau peut subir soit une oxydation à l'état d'oxygène, soit une réduction à l'état d'hydrogène. Les potentiels normaux des deux systèmes oxydo-réducteurs sont connus théoriquement. Ces systèmes sont le plus souvent lents, mais plus ou moins suivant la nature de l'électrode. Il est donc nécessaire de connaître pour chaque électrode les courbes intensité-potentiel correspondantes. Ces courbes étant peu connues, il est possible, en première approximation, de se baser uniquement sur les valeurs des surtensions d'hydrogène ou d'oxygène pour classer les électrodes. Ces surtensions ont été déterminées par différentes méthodes par de nombreux auteurs <sup>(24)</sup> <sup>(25)</sup>. Les résultats différents observés sont la conséquence de définitions différentes de la surtension prises par chaque auteur.

Pour certains, il s'agissait de la différence entre le potentiel d'apparition des bulles de gaz : hydrogène ou oxygène et le potentiel normal du système oxydo-réducteur :  $H_2/H^+$  ou  $H_2O/O_2$ .

D'autres la définissaient comme la différence entre le potentiel d'apparition du courant d'oxydation ou de réduction et le potentiel normal.

Ces deux définitions donnent lieu à des déterminations de la surtension qui ne sont pas très précises et ne sont valables que pour une valeur de la densité de courant.

Les auteurs cités ci-dessous utilisent la définition suivante : la surtension est la différence des potentiels entre une électrode à travers laquelle passe une certaine densité de courant et une électrode réversible placée dans les mêmes conditions.

Le tableau ci-dessous, qui donne les valeurs des surtensions d'hydrogène (d'après Delahaye <sup>(26)</sup> milieu : HClN, densité de courant :  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>), nous montre aussi le grand avantage de l'électrode de mercure : sa surtension est telle que, en milieux neutre et alcalin, la réduction des métaux alcalins peut être observée à un potentiel supérieur au potentiel de réduction de l'eau.

Les électrodes de cuivre et argent <sup>(27)</sup>, bien que plus pratiques dans certains cas, sont moins intéressantes que l'électrode de mercure au point de vue de la surtension ; aussi utilise-t-on quelquefois des électrodes de métaux amalgamés <sup>(28)</sup> auxquelles la surtension d'hydrogène est intermédiaire entre celle observée à une électrode de mercure et celle observée à une électrode de l'autre métal.

<sup>(24)</sup> S. GLASSTONE, *Introduction to Electrochemistry*, D. Van Nostrand Company Inc., 1949, p. 443.

<sup>(25)</sup> A. HICKLING et S. HILL, *Disc. Faraday Soc.*, 1947, **1**, 236-246.

<sup>(26)</sup> P. RÜETSCHI et P. DELAHAY, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 195.

<sup>(27)</sup> D. LYDERSEN, *Acta Chem. Scand.*, 1949, **3**, 259-271.

<sup>(28)</sup> W. D. COOKE, *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 215-218 ; T. L. MARPLE et L. B. ROGERS, *Anal. Chem.*, 1953, **25**, 1351-1354.



Métal	Surtension en volt	Métal	Surtension en volt
Pd . . . . .	0,09	Ag . . . . .	0,59
W . . . . .	0,11	Be . . . . .	0,63
Au . . . . .	0,12	Ga . . . . .	0,68
Ta . . . . .	0,20	In . . . . .	0,80
Pt . . . . .	0,29	Tl . . . . .	0,80
Ni . . . . .	0,32	Zn . . . . .	0,80
Fe . . . . .	0,40	Pb . . . . .	0,85
Cr . . . . .	0,42	Cd . . . . .	0,99
Cu . . . . .	0,50	Hg . . . . .	1,03

Les surtensions d'oxygène correspondent le plus souvent à la surtension sur l'oxyde métallique et non sur le métal. Même pour les métaux considérés comme inattaquables, tels que Pt, Au, Pd, il y a formation, par oxydation, d'un film d'oxyde à la surface du métal <sup>(29)</sup>.

Cependant, le plus souvent, ce film ne gêne pas pour le tracé des courbes intensité-potentiel, car il est conducteur.

Le tableau suivant donne les valeurs des surtensions d'oxygène (d'après Hickling et Hill <sup>(25)</sup>) en milieu KOH N pour une densité de courant de  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>.

Métal	Surtension en volt	Métal	Surtension en volt
Co . . . . .	0,39	Ag . . . . .	0,60
Fe . . . . .	0,41	Pb . . . . .	0,80
Pt platiné . . . . .	0,46	Cd . . . . .	0,80
Graphite . . . . .	0,50	Pd . . . . .	0,89
Cu . . . . .	0,58	Au . . . . .	0,96
Ni . . . . .	0,60	Pt poli . . . . .	1,11

Ce tableau nous montre l'avantage des anodes de Pd, Pt et Au <sup>(30)</sup> <sup>(31)</sup>. D'autre part, ces trois métaux permettent l'étude des phénomènes de réduction jusqu'à des potentiels assez négatifs. Cependant l'expérience a montré que certaines électrodes constituées par des oxydes, tels

<sup>(29)</sup> J. K. LEE, R. N. ADAMS et C. E. BRICKER, *Anal. Chim. Acta*, 1957, **17**, 321-328.

<sup>(30)</sup> H. A. LAITINEN et I. M. KOLTHOFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3344-3349 ; *J. Phys. Chem.*, 1941, **45**, 1061-1093 ; D. B. JULIAN et W. R. RUBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4719.

<sup>(31)</sup> I. M. KOLTHOFF et J. JORDAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4801-4805 ; F. BAUMANN et I. SHAIN, *Anal. Chem.*, 1957, **29**, 303-305.

que  $\text{PbO}_2$  ou  $\text{MnO}_2$ , permettaient d'atteindre des potentiels encore plus positifs <sup>(32)</sup> ; mais dans ce cas le domaine de potentiels est très limité, à cause du phénomène de réduction de l'électrode.

Cependant les valeurs des surtensions ne sont pas des données suffisantes pour déterminer avec précision les domaines de potentiels explorables ; il faut aussi connaître les courbes intensité-potential d'oxydation et de réduction de l'eau et de ses ions.

Les phénomènes de réduction ont été étudiés à une électrode à gouttes de mercure par Tomes <sup>(33)</sup> dans les cas d'ions  $\text{H}^+$  en faible concentration et de l'acide acétique. D'autre part, Slendyk et Herasymenko <sup>(34)</sup> avaient observé la variation du potentiel de « décomposition » de l'hydrogène avec la concentration des ions  $\text{H}^+$  en solution.

Mais l'étude la plus importante à l'aide des courbes intensité-potential a été réalisée à une électrode de Pt platiné par J. Coupey <sup>(35)</sup>.

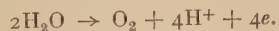
Au contraire, les phénomènes d'oxydation n'ont pas été étudiés par la méthode des courbes intensité-potential. C'est ce travail que nous avons réalisé avec diverses électrodes : Pt,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  et dans des milieux aqueux de différents pH.

D'autre part, pour déterminer le domaine de potentiels explorable pour chaque électrode, il a été nécessaire d'étudier les courbes de réduction des électrodes d'oxydes :  $\text{PbO}_2$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , pour diverses valeurs du pH.

#### A. — Étude de la limitation anodique : oxydation électrochimique de l'eau à différentes électrodes.

Cette étude a fait l'objet d'une publication <sup>(36)</sup>. Nous allons seulement rappeler les conclusions.

L'expérience a confirmé l'hypothèse de deux réactions possibles d'oxydation de l'eau :



En milieux acide et neutre, c'est uniquement la première réaction qui se produit, alors qu'en milieu alcalin les deux réactions ont lieu successivement.

Le tracé des courbes intensité-potential à une électrode de platine dans tout le domaine de pH nous a permis de montrer que les sys-

<sup>(32)</sup> M. ISHIBASHI, T. FUJINAGA et F. SHINOZUKA, *Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ.*, 1955, **33**, 229-232.

<sup>(33)</sup> J. TOMES, *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, 1937, **9**, 150-167.

<sup>(34)</sup> P. HERASYMENKO et I. SLENDYK, *Z. physik. Chem.*, 1930, A **149**, 123-139.

<sup>(35)</sup> J. COUPEY, *Anal. Chim. Acta*, 1957, **16**, 582-591 ; 1957, **17**, 300-307.

<sup>(36)</sup> M. CONVERS, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 792-798.

tèmes  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  et  $\text{HO}^-/\text{O}_2$  sont des systèmes oxydo-réducteurs intermédiaires entre système lent et système rapide. Nous avons pu déterminer la surtension d'oxygène et calculer, dans certains cas, le coefficient de transfert  $\beta$ .

Avec des électrodes de  $\text{PbO}_2$  et  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , les résultats obtenus sont analogues. Cependant, les valeurs des surtensions d'oxygène en milieu acide sont supérieures pour l'électrode de  $\text{PbO}_2$ , alors qu'elles sont inférieures pour l'électrode de  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ .

Ces résultats nous ont permis d'expliquer des oxydations électrochimiques en milieu très oxydant à une électrode de  $\text{PbO}_2$ .

## B. — Étude de la limitation cathodique.

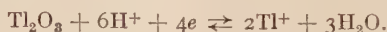
1) **Réduction de l'eau.** — Les résultats obtenus par J. Courtot-Coupez<sup>(37)</sup> dans l'étude de la réduction de l'eau à une électrode de Pt poli vont être utilisés pour déterminer la limitation cathodique.

2) **Réduction des oxydes.** — La réduction du dioxyde  $\text{PbO}_2$  a été étudiée au chapitre premier.

**RÉDUCTION DE  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ .** — Le degré d'oxydation (1) du thallium existe uniquement sous forme de l'ion  $\text{Tl}^+$ .

Deux réactions de réduction de l'oxyde de thallium sont cependant possibles, suivant le  $\text{pH}$  du milieu. Il faut y ajouter une réaction supplémentaire au cas où la solution est tamponnée en  $\text{pH}$ .

### I. Étude théorique. — 1° $\text{pH} < 5$ :



$\text{pH} < 2$  : système rapide :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \log k_{\text{Tl}^+} - \frac{0,058 \times 3}{2} \text{pH} + \frac{0,058}{2} \log \frac{1}{i}.$$

Système lent :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{4\alpha} \log i_0 - \frac{0,058 \times 3}{2\alpha} \text{pH} + \frac{0,058}{4\alpha} \log \frac{1}{i}.$$

$2 < \text{pH} < 5$  : système rapide :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \log \frac{k_{\text{Tl}^+}}{k_{\text{H}^+}^3} + \frac{0,058}{2} \log \frac{(i - i_{\text{H}^+})^3}{i}.$$

(37) J. COURTOT-COUPÉZ, *Thèse Paris*, 1960.

Système lent :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{4\alpha} \log \frac{i_0}{k_{H^+}^6} + \frac{0,058}{4\alpha} \log \frac{(i - i_{H^+})^6}{-i}.$$

$E_0 = 1,25$  V par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

2°  $pH > 5$ , milieu non tamponné :



$5 < pH < 9$  : système rapide :

$$E = E_1 + \frac{0,058}{2} \log k_{Pb^{2+}} k_{HO^-}^3 + \frac{0,058}{2} \log \frac{1}{(-i)^4}.$$

Système lent :

$$E = E_1 + \frac{0,058}{4\alpha} \log i_1 + \frac{0,058}{4\alpha} \log \frac{1}{-i}.$$

$$E_1 = E_0 - 0,087 \text{ } pK_{H_2O}.$$

$9 < pH < 12$  : système rapide :

$$E = E_1 + \frac{0,058}{2} \log k_{Pb^{2+}} k_{HO^-}^3 + \frac{0,058}{2} \log \frac{1}{(-i)(i_{HO^-} - i)^2}.$$

Système lent :

$$E = E_1 + \frac{0,058}{4\alpha} \log i_1 + \frac{0,058}{4\alpha} \log \frac{1}{-i}.$$

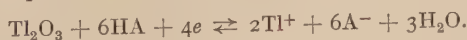
$pH > 12$  : système rapide :

$$E = E_1 + \frac{0,058}{2} \log k_{Pb^{2+}} + \frac{0,058 \times 3}{2} pK_{H_2O} - \frac{0,058 \times 3}{2} pH + \frac{0,058}{2} \log \frac{1}{-i}.$$

Système lent :

$$E = E_1 + \frac{0,058}{4\alpha} \log i_1 + \frac{0,058}{4\alpha} \log \frac{1}{-i}.$$

3° Milieu tamponné :



Système rapide :

$$E = E_2 + \frac{0,058}{2} \log k_{Pb^{2+}} + \frac{0,058}{2} \log \frac{1}{-i}.$$

Système lent :

$$E = E_2 + \frac{0,058}{4\alpha} \log i_2 + \frac{0,058 \times 3}{2\alpha} \log |HA| + \frac{0,058}{4\alpha} \log \frac{1}{-i}.$$

$$E_2 = E_0 - 0,087 \text{ } pK_A.$$

II. Étude expérimentale. — Forme des courbes. — Toutes les courbes ont l'allure exponentielle prévue par la théorie (fig. 16).

Le tracé des courbes  $E = f \log (-i)$  nous donne des droites dans tous les cas étudiés. Cependant, ces droites n'ont pas la pente prévue de 0,029 pour le cas des systèmes rapides. Nous pouvons donc en déduire que le système  $Tl_2O_3/Tl^+$  est un système oxydo-réducteur lent.

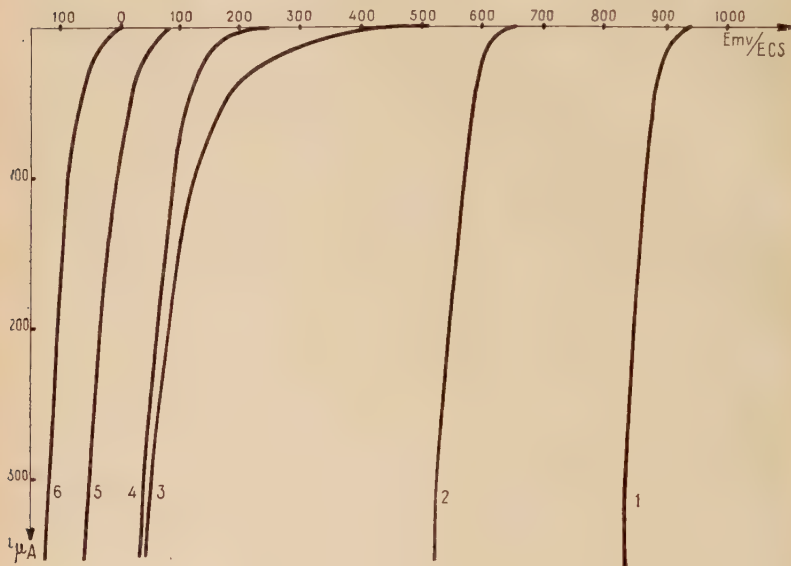


Fig. 16. — Courbes  $i - E$  expérimentales. Réduction de  $Tl_2O_3$ .

- (1)  $HClO_4$   $10^{-2}$  N ; (2) Tampon pyridine ; (3)  $NaNO_3$  M ; (4)  $NaOH$   $10^{-2}$  N ;  
(5)  $NaOH$   $10^{-1}$  N ; (6)  $NaOH$  N.

Les pentes observées permettent de calculer le coefficient de transfert  $\alpha$ .

Milieu	Pente	$\alpha$
$HClO_4$ . $10^{-2}$ N . . . . .	0,040	0,36
Tampon pyridine . . . . .	0,040	0,36
Neutre . . . . .	0,200	0,07
$NaOH$ . $10^{-2}$ N . . . . .	0,080	0,18
$NaOH$ . $10^{-1}$ N . . . . .	0,058	0,25
$NaOH$ N . . . . .	0,055	0,26



Position des courbes expérimentales par rapport aux courbes théoriques. — En milieu  $\text{HClO}_4 \cdot 10^{-2} \text{ N}$  et tampon pyridine, les courbes expérimentales sont décalées respectivement de 75 mV et de 125 mV vers les potentiels plus négatifs. Des essais de tracé des courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'ion  $\text{Tl}^+$  dans ces milieux n'ont pas été concluants, l'oxydation de l'eau ayant lieu à des potentiels plus négatifs. Nous pouvons donc conclure que, dans ces deux cas, le système  $\text{Tl}_2\text{O}_3/\text{Tl}^+$  est lent.

En milieux neutre et alcalin, les courbes expérimentales se placent approximativement aux mêmes potentiels que les courbes théoriques. Cependant, en considérant les courbes d'oxydation de l'ion  $\text{Tl}^+$  en milieu alcalin, nous observons un déplacement de ces courbes de 200 mV environ vers les potentiels plus positifs par rapport aux courbes théoriques.

Ceci peut être expliqué de la manière suivante :  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  est d'abord réduit à l'état d'oxyde inférieur qui est ensuite lui-même réduit à l'état de  $\text{Tl}^+$ , de telle sorte que la courbe intensité-potentiel considérée ne correspond pas au système oxydo-réducteur  $\text{Tl}_2\text{O}_3/\text{Tl}^+$ , mais au système : oxyde inférieur/ $\text{Tl}^+$ . Cette hypothèse pourrait être confirmée par certaines anomalies observées dans le tracé des courbes en milieux neutre et alcalin : apparition de maxima d'intensité à des potentiels supérieurs à ceux correspondant à la courbe intensité-potentiel étudiée.

Nous ne pouvons donc pas conclure avec certitude ; cependant, il semble bien, d'après les premiers résultats expérimentaux exposés, que le système  $\text{Tl}_2\text{O}_3/\text{Tl}^+$  est aussi un système lent en milieu alcalin.

### C. — Domaines d'électro-activité, intérêt et application de l'utilisation des électrodes d'oxydes.

Les différents résultats que nous venons de présenter permettent de déterminer les domaines de potentiels explorables dans les milieux aqueux de différents  $\text{pH}$  pour les électrodes de Pt,  $\text{PbO}_2$  et  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ .

Les limites de ces domaines sont définies de la manière suivante : ce sont les potentiels pour lesquels l'intensité du courant, soit en oxydation, soit en réduction, atteint la valeur de 5  $\mu\text{A}$  pour une surface de l'électrode de 0,13  $\text{cm}^2$  environ. Le choix de cette intensité est basé sur le fait que, avec l'électrode utilisée, pour des valeurs supérieures à 5  $\mu\text{A}$ , il ne s'agit plus d'un courant résiduel, mais d'un courant d'oxydation ou de réduction de l'espèce chimique étudiée. Nous précisons que, pour une telle surface d'électrode, à la réaction  $\text{Pb}^{2+} - 2e \rightarrow \text{PbO}_2$  correspond une intensité de diffusion  $i_d \sim 150 \mu\text{A}$  pour une concentration de  $\text{Pb}^{2+} \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

## 1) Électrode de Pt :

Milieux	Limites cathodiques V	Limites anodiques V	Domaine de potentiel V
pH 0 . . . . .	~ — 0,8	1,45	2,25
pH 2 . . . . .	~ — 0,8	1,42	2,22
pH 5 . . . . .	~ — 1	1,20	2,20
Neutre non tamponné . . . . .	~ — 1	1,38	2,38
pH 12 . . . . .	~ — 1	0,75	1,75
pH 14 . . . . .	~ — 1	0,59	1,59

C'est en milieu acide que le domaine est plus étendu. En effet, nous constatons que la limite cathodique varie très peu avec le pH, alors que la limite anodique varie constamment.

2) Électrode de  $\text{PbO}_2$  :

Milieux	Limites cathodiques V	Limites anodiques V	Domaine de potentiel V
pH 0 . . . . .	1,33	1,55	0,22
pH 2 . . . . .	1,15	1,45	0,30
pH 5 . . . . .	0,66	1,23	0,57
Neutre non tamponné . . . . .	0,48	1,45	0,97
pH 14 . . . . .	0,10	0,58	0,48

Nous constatons que le domaine de potentiel explorable est très réduit par rapport à l'électrode de Pt. Cependant, l'électrode de  $\text{PbO}_2$  est intéressante en milieu très acide particulièrement, grâce à sa sur-tension d'oxygène qui est plus importante que celle de l'électrode de Pt.

3) Électrode de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  :

Milieux	Limites cathodiques V	Limites anodiques V	Domaine de potentiel V
pH 2 . . . . .	0,92	1,27	0,35
pH 5 . . . . .	0,62	0,90	0,28
Neutre non tamponné . . . . .	0,35	1,13	0,78
pH 12 . . . . .	0,19	0,66	0,47
pH 14 . . . . .	— 0,02	0,54	0,56

Bien que les domaines de potentiels soient plus étendus que pour l'électrode de  $\text{PbO}_2$ , l'électrode de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ne présente aucun avantage si on la compare à l'électrode de Pt, même pas au point de vue surtension d'oxygène.

Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus par Lord et Rogers pour deux électrodes solides : C et Au. Ces deux auteurs ont aussi étudié les électrodes de Pt et  $\text{PbO}_2$  et leurs résultats concordent avec les nôtres ; mais ils se sont limités aux milieux acide N/10 et alcalin N/10.

*Électrode de carbone :*

$\text{H}_2\text{SO}_4$ N/10. . .	— 0,32	+ 1,12	1,44
$\text{NaOH}$ N/10. . .	— 0,34	+ 0,63	0,97

*Électrode d'or :*

$\text{H}_2\text{SO}_4$ N/10. . .	— 0,42	+ 1,63	2,05
$\text{NaOH}$ N/10. . .	— 1,23	+ 0,63	1,86

Ces résultats nous montrent que l'électrode d'or est encore plus intéressante que l'électrode de  $\text{PbO}_2$ , car sa surtension est plus grande en milieu acide. D'autre part, le domaine de potentiel est beaucoup plus étendu, quoique moins important que pour l'électrode de Pt.

Quant à l'électrode de carbone, elle ne présente aucun avantage par rapport aux électrodes de Au et Pt.

## CONCLUSION

La connaissance des courbes intensité-potentiel est d'un très grand intérêt pour l'étude des réactions électrochimiques. Elles font intervenir, en effet, une grandeur cinétique (densité de courant) et permettent ainsi de prévoir les réactions de nature électrochimique, ce qui ne peut être fait par la seule connaissance des potentiels normaux d'oxydo-réduction.

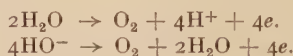
Dans la première partie, nous avons abordé l'étude du système oxydo-réducteur  $\text{Pb (II)}/\text{Pb (IV)}$ .

Le simple tracé des courbes intensité-potentiel nous a donné des résultats suffisants au point de vue de l'oxydation des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{HPbO}_2^-$ . Mais l'étude des différents oxydes de plomb a nécessité l'utilisation d'autres méthodes électrochimiques plus précises telles que la coulométrie. La coulométrie à potentiel constant, en particulier, s'est révélée la seule méthode capable de donner des résultats quantitatifs pour déterminer les formules des différents oxydes formés. Cependant, la coulométrie à intensité constante et le tracé des courbes intensité-potentiel permettent d'avoir des résultats qualitatifs intéressants et ces deux méthodes ont l'avantage d'être beaucoup plus rapides. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la formation de l'oxyde  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , soit par

réduction du dioxyde  $\text{PbO}_2$ , soit par oxydation du métal Pb dans les différents milieux étudiés et dans un cas particulier la formation préalable de l'oxyde  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ .

Une deuxième partie a été consacrée aux applications des courbes intensité-potential précédentes, en particulier à la possibilité de prévoir des réactions de nature électrochimique. La réaction d'oxydation de la méthionine par le dioxyde de plomb nous a servi d'exemple.

La dernière partie de notre étude a eu pour but le tracé des courbes intensité-potential d'oxydation de l'eau dans tout le domaine de  $\text{pH}$  et avec différentes électrodes : Pt,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Ce travail nous a permis de mettre en évidence deux réactions possibles d'oxydation de l'eau suivant le  $\text{pH}$  du milieu :



La comparaison des courbes intensité-potential expérimentales avec les courbes théoriques calculées pour les systèmes lent et rapide nous a montré que les systèmes oxydo-réducteurs  $\text{HO}^-/\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  sont intermédiaires entre système lent et système rapide.

D'autre part, en joignant à nos résultats ceux de précédents auteurs, nous avons pu déterminer les domaines de potentiels explorables pour les différentes électrodes, en milieu aqueux, c'est-à-dire les limites de potentiels dans lesquelles il est possible de tracer les courbes intensité-potential de tout système oxydo-réducteur sans être gêné par le solvant.

L'électrode de dioxyde de plomb s'est révélée très intéressante en raison de sa grande surtension d'oxygène en milieu acide ; cela nous a permis de justifier son utilisation en chimie préparative à la place de l'électrode de platine.

## ANNEXE EXPÉRIMENTALE

**1) Tracé des courbes intensité-potential.** — Les courbes intensité-potential ont été tracées à l'aide d'un montage à trois électrodes comprenant le circuit d'électrolyse et le circuit de mesure du potentiel de l'électrode indicatrice (fig. 17).

Un potentiostat Telec permet de maintenir stable le potentiel de l'électrode indicatrice par rapport à l'électrode de référence. Le galvanomètre est un appareil Sefram type LT A1 permettant de mesurer des intensités de courant de 0,05 à 1 500  $\mu\text{A}$ . Les potentiels sont mesurés à l'aide d'un potentiopH-mètre Tacussel à lecture directe, type U8, permettant de mesurer des potentiels de 0 à 750 mV à 2,5 mV près. Un décaleur d'origine est mis en série pour la mesure des potentiels plus élevés.

La cellule d'électrolyse comporte deux tubulures permettant l'arrivée et la sortie d'un courant d'azote (contenant moins de 0,1 p. 100 d'oxygène) utilisé pour débarrasser la solution de l'air dans le cas de solutions de soude pour éviter la carbonatation, ainsi que dans les cas où la vague de réduction de l'oxygène peut être gênante. La durée du barbotage est de 20 minutes environ. Pendant le tracé des courbes intensité-potentiel, le courant d'azote est maintenu au-dessus de la solution.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (E. C. S.), de même que l'électrode auxiliaire.

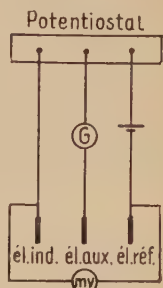


Fig. 17.

*Électrode indicatrice* : quatre électrodes différentes ont été utilisées :

— Pt : il s'agit d'un fil de platine de 8/10 de millimètre de diamètre et de 0,5 cm de long, scellé à l'extrémité d'un tube de verre ;

—  $\text{PbO}_2$  : l'électrode est réalisée par le dépôt électrolytique de  $\text{PbO}_2$  sur l'électrode de platine à partir d'une solution de perchlorate de plomb  $10^{-1}$  M dans l'acide perchlorique 0,5 N (densité de courant : 0,003 A/cm<sup>2</sup> ; durée de l'électrolyse : 10 minutes).

L'électrode de  $\text{PbO}_2$  doit être refaite avant chaque expérience car on observe, d'une part, des phénomènes d'adsorption à la surface de l'électrode, d'autre part, un phénomène de vieillissement qui ne permet pas d'avoir des résultats reproductibles avec une électrode déjà utilisée ;

— Pb : dépôt électrolytique sur une électrode de platine à partir d'une solution de nitrate de plomb  $10^{-1}$  M dans l'acide nitrique  $10^{-2}$  N. Cette solution est additionnée d'une petite quantité de gélatine qui permet d'obtenir un dépôt plus adhérent.

—  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  : cette électrode est aussi constituée par un dépôt électrolytique sur une électrode de platine à partir d'une solution de sulfate thalleux  $10^{-1}$  M en milieu acide perchlorique  $10^{-1}$  N.

Dans la plupart de nos expériences, nous utilisons une électrode fixe, mais la solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique à vitesse réglable.

Nous avons aussi utilisé une électrode vibrante (50 périodes par seconde). Nous pensions obtenir ainsi des paliers mieux définis et aussi une constante de proportionnalité plus élevée :

$$k = \frac{\text{hauteur du palier}}{|X - s|}$$

Cette hypothèse s'est trouvée vérifiée. En effet, nous avons observé des paliers environ 2 à 2,5 fois plus importants que dans le cas de l'agitation de la solution. Cependant la proportionnalité de la hauteur du



palier à la concentration des ions  $X^-$  n'est pas réalisée avec plus de précision et les paliers ne sont pas mieux définis que dans le cas précédent où l'on supposait que les variations observées au cours du temps étaient dues à de faibles variations de la vitesse de l'agitation magnétique.

Nous avons constaté que, pour obtenir un état stationnaire, il est nécessaire d'attendre un certain temps après la variation du potentiel. L'enregistrement des courbes nous a permis de déterminer avec plus de facilité au bout de combien de temps l'état de régime est atteint.

L'enregistreur est un appareil Meci Speedomax à quatre voies qui permet de mesurer des potentiels de 0 à 5 mV. Les voies sont couplées deux par deux, de manière à pouvoir suivre, d'une part, les variations du potentiel en fonction du temps par l'intermédiaire d'un diviseur de tension, d'autre part, les variations de l'intensité du courant en fonction du temps en plaçant une résistance calibrée en parallèle avec l'enregistreur.

Pour se rapprocher des conditions dans lesquelles les courbes sont tracées à l'aide d'un montage manuel, l'enregistrement est réalisé de manière discontinue : une minuterie branchée sur un potentiomètre entraîné par un moteur synchrone permet de faire varier le potentiel de 30 à 40 mV environ en quelques secondes, puis de le maintenir constant pendant un certain temps. L'enregistrement de la variation correspondante de l'intensité permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état de régime. Le plus souvent un temps de 2 minutes est suffisant pour cela. La plupart de nos expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes : variation du potentiel de 30 mV, arrêt pendant 2 minutes.

Cependant, dans deux cas particuliers, les variations du potentiel ont été réalisées différemment.

**Oxydation des ions de Pb (II).** — Deux modes différents de variation du potentiel ont été utilisés : la polarisation lente est réalisée, comme nous l'avons décrit plus haut, en branchant le potentiomètre sur une minuterie ; la variation du potentiel ainsi obtenue est discontinue ;

la polarisation rapide est obtenue en utilisant directement le potentiomètre, ce qui donne une variation continue du potentiel de 2 V en 10 minutes.

Seule l'électrode vibrante a été utilisée pour toutes ces expériences.

**Étude de la formation des oxydes de plomb intermédiaires.** — La variation du potentiel est réalisée soit de manière discontinue, en faisant varier le temps pendant lequel la minuterie fait tourner le potentiomètre pour obtenir des vitesses différentes, soit de manière continue en branchant aux bornes du potentiomètre une différence de potentiel de 220 mV, ou

de 400 mV, ce qui correspond à des vitesses de polarisation globales du même ordre de grandeur que celles obtenues dans le premier cas.

**2) Étude à intensité constante.** — Le montage électrique est le suivant : un coulomètre Metrohm donne dans le circuit d'électrolyse comprenant l'électrode indicatrice et l'électrode auxiliaire, qui est une électrode au calomel saturée, une intensité de courant constante. Cette intensité de courant est réglable de façon discontinue sur les valeurs suivantes : 0,03 ; 0,1 ; 0,3 ; 1 ; 3 ; 10 ; 20 mA avec une précision de 0,1 p. 100 (fig. 18).

La différence de potentiel entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence est mesurée à l'aide d'un galvanomètre Sefram spécial couplé avec un suiveur de spot « photodyne » Sefram. La partie principale de cet appareil est une cellule photoconductrice différentielle qui reçoit le spot lumineux du galvanomètre : l'intensité de courant fournie est amplifiée par un système électronique, puis envoyée dans un servo-moteur qui corrige tout écart entre la position de la cellule et celle du spot. Un style lié au déplacement de la cellule permet de tracer la courbe de variation du déplacement du spot, c'est-à-dire ici variation du potentiel, en fonction du temps. L'avantage du suiveur de spot est sa très grande vitesse de réponse : la vitesse maximum de déplacement de la cellule est de 600 mm/sec.

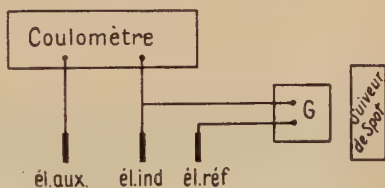


Fig. 18.

**3) Étude à potentiel constant.** — Le montage électrique est le même que celui utilisé pour le tracé des courbes intensité-potentiel, le potentiostat permettant de stabiliser la valeur du potentiel dans chaque expérience. Le galvanomètre est couplé avec un suiveur de spot qui donne la courbe intensité-temps.

Les aires des surfaces ainsi déterminées sont mesurées à l'aide d'un planimètre qui permet facilement de connaître des surfaces de l'ordre de 50 cm<sup>2</sup> avec une précision de 1 p. 100.

Des études quantitatives étant faites à partir du dépôt de dioxyde de plomb, il a été nécessaire d'effectuer un dosage du plomb total déposé sur l'électrode, afin de savoir si l'électrolyse se fait avec un rendement de 100 p. 100. Étant donné les très faibles quantités de PbO<sub>2</sub> déposées, une méthode sensible doit être utilisée. Après dissolution de tout le dépôt de dioxyde en milieu acide, le dosage est réalisé avec la dithi-zone : le dithizonate de plomb rouge est extrait par fractions jusqu'à apparition du réactif vert en excès. Des dosages ont été effectués sur

des quantités de dépôt différentes : dans chaque cas les résultats obtenus ont montré que le dioxyde de plomb était déposé à l'électrode avec un rendement de 100 p. 100.

Les expériences ont été effectuées à la température de 20° C. Toutes les valeurs de potentiels sont données en volts par rapport à l'électrode au calomel saturée.

Les solutions ont été amenées à une force ionique de 1 à l'aide de nitrate de sodium. Les solutions de pH 11 et 8,8 ont été préparées à partir d'un tampon borax additionné soit d'une solution de soude, soit d'une solution d'acide perchlorique.

*(Laboratoire de Chimie Analytique  
de l'École Supérieure de Physique et de Chimie  
10, rue Vauquelin, Paris-Ve).*

# Extinctio meter



## EXTINCTIONMÈTRE

**Le nouveau spectrophotomètre universel**

Service très simple et rapide

Lecture directe

Haute précision

Cet appareil est rendu universel par l'adjonction d'un grand nombre d'accessoires pouvant être fournis séparément.

**DEMANDEZ LE PROSPECTUS DÉTAILLÉ**

**Exportation :**



# METRIMPEX

**Société Hongroise**

**pour le Commerce Extérieur d'Instruments**

BUDAPEST, 62, B. P. 202, Hongrie

Télégrammes : INSTRUMENT BUDAPEST

Imprimé avec les *Annales de Chimie*.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1961, 1<sup>er</sup> TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3629, MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS, PARIS  
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4236. — 3-1961.

# LIVRES

## PRINCIPES DE SYNTHÈSE ORGANIQUE

### Introduction au mécanisme des réactions,

par Jean MATHIEU et André ALLAIS, Ingénieurs-Docteurs, avec la collaboration de J. VALLS et P. POIRIER. Ouvrage publié sous la direction de Léon VELLUZ. Préface de Charles DUFRAISSE, Membre de l'Institut.

1 vol. de 600 p., avec nombr. fig., tableaux. Br. : 90 NF ; cart. t. : 96 NF  
(Masson et Cie, Editeurs), PARIS, 1957.

Cet ouvrage, qui forme l'avant-texte et comme l'introduction aux *Cahiers de Synthèse organique*, fournit un aperçu des théories modernes de la chimie organique, et tend à dégager les modes fondamentaux de raisonnement utilisés pour l'étude des mécanismes électrochimiques. Partant de données classiques, il présente, sous une forme originale, l'analyse théorique des mécanismes de réactions. Le découpage des transformations en un nombre restreint d'éléments essentiels, mettant en jeu des influences électroniques constantes, permet d'interpréter des réactions, apparemment complexes, de synthèse organique.

Les *Principes de Synthèse organique* comportent quatre chapitres :

**I. — Facteurs électroniques :** Liaisons et orbitales. Résonance (méso-mérie). Effets inducteurs, mésomères et électromères. Acidité et basicité.

**II. — Mécanisme des réactions :** Type, ordre et molécularité des réactions. Eléments des réactions ioniques (attaques et départs, formation de carbanions et carbo-cations). Substitutions, additions, éliminations et transpositions ioniques. Transferts électroniques concertés (réactions push-pull). Réarrangements de systèmes tricentriques insaturés (tautomérie). Réactions radicaliques.

**III. — Facteurs stériques :** Encombrement. Configuration et conformation. Tension.

**IV. — Aspect stérique des réactions :** Substitutions (inversions, racémisations et rétentions de configuration). Additions (additions sur liaisons multiples, synthèse asymétrique). Éliminations. Transpositions.

Chaque chapitre, illustré par de nombreuses figures, comprend un relevé des principales publications et monographies relatives au mécanisme des réactions de synthèse organique.



## CAHIERS DE SYNTHÈSE ORGANIQUE

### Méthodes et tableaux d'application,

par Jean MATHIEU et André ALLAIS, Ingénieurs-Docteurs, avec la collaboration de J. VALLS et P. POIRIER. Collection publiée sous la direction de LÉON VELLUZ. Préface de Charles DUFRAISSE, Membre de l'Institut (*Masson et Cie, Editeurs*), PARIS.

Le but des auteurs a été de mettre au point un instrument de travail d'un type nouveau, destiné aux chimistes de laboratoire ou de bureau d'études aux prises avec les problèmes que pose la synthèse organique.

Les réactions et méthodes de la chimie organique y sont présentées d'une manière originale. La classification retenue groupe, en effet, des ensembles de réactions qui sont habituellement séparées bien qu'identiques dans leur principe, dans leur mécanisme ou dans le résultat qu'elles permettent d'atteindre.

L'ensemble des *Cahiers de Synthèse organique* comporte quatre parties principales : Elaboration des structures. Dégradation des structures. Transposition des structures. Cyclisations.

Chacune de ces parties est divisée en plusieurs chapitres homogènes, précédés d'une vue synoptique des schémas réactionnels, puis d'une introduction dégagant les principes généraux de chaque schéma, donnant un aperçu du mécanisme électronique, des méthodes indirectes et des applications possibles. On trouve ainsi, dans « Elaboration des structures », les chapitres suivants : Fixation d'un carbone fonctionnel. Alcoylation. Arylation. Alcoylidénation. Hydroxyalcoylation. Acylation.

Au sein de chaque chapitre, les réactions ou méthodes qui en constituent l'objet ont reçu un développement en rapport avec leur importance, sans négliger toutefois les réactions moins connues mais pouvant présenter un intérêt.

Les réactions principales sont accompagnées d'une étude critique rapide des conditions expérimentales, des réactions secondaires, du domaine d'application, de l'influence de la structure et des substitutions. Enfin, à chaque réaction, illustrée dans le texte par quelques cas significatifs, correspond un tableau d'exemples offrant un grand nombre de références. Dans leur ensemble, les références citées proviennent d'une sélection effectuée à partir de plus de 50 000 fiches.

Bien que la première place ait été donnée aux aspects expérimentaux des réactions, l'élément didactique du livre n'a pas été négligé. Le pédagogue et le théoricien y trouveront donc de fructueux enseignements. L'historique, les antériorités, la portée de chaque méthode, sont



esquissés à grands traits. Dans chaque cas on examine aussi attentivement l'aspect théorique des réactions en vue de faciliter la tâche du chimiste dans l'appréciation de la sensibilité des molécules, de leurs aptitudes réactionnelles, voire des points d'attaque privilégiés.

VOLUME I. — Élaboration des structures (1-2).

1. *Fixation d'un carbone fonctionnel sur une chaîne aliphatique.*
2. *Fixation d'un carbone fonctionnel sur une chaîne aromatique.*

1 vol. de 232 p., avec nombreux tableaux. Br. : 45 NF ; cart. t. : 50 NF.  
PARIS, 1957.

VOLUME II. — Élaboration des structures (3-4-5).

3. *Alcoylation en série aliphatique.*
4. *Alcoylation en série aromatique.*
5. *Arylation en série aromatique.*

1 vol. de 322 p., avec nombreux tableaux. Br. : 50 NF ; cart. t. : 55 NF.  
PARIS, 1957.

VOLUME III. — Élaboration des structures (6-7-8).

6. *Alcoylidénation.*
7. *Hydroxyalcoylation et aminoalcoylation en série aliphatique.*
8. *Hydroxyalcoylation et aminoalcoylation en série aromatique.*

1 vol. de 266 p., avec nombreux tableaux. Br. : 50 NF ; cart. t. : 55 NF.  
PARIS, 1957.

VOLUME IV. — Élaboration des structures (9-10-11).

9. *Acylation en série aliphatique.*
10. *Acylation en série aromatique.*
11. *Condensations bifonctionnelles.*

1 vol. de 272 p., avec nombreux tableaux. Br. : 55 NF ; cart. t. : 60 NF.  
PARIS, 1958.

---

## VOLUME V. — Déggradations.

12. *Perte d'un carbone fonctionnel.*13. *Clivage de chaînes carbonées et ouverture de carbocycles.*

1 vol. de 394 p., avec nombreux tableaux. Br. : 80 NF ; cart. t. : 88 NF.  
PARIS, 1959.

Les réactions de *dégradation*, contrairement à l'usage, ne sont pas considérées comme méthodes de détermination des structures, mais comme compléments indispensables aux méthodes de synthèse. Ainsi, les préparations mettant en œuvre des dérivés maloniques ou acétylacétiques comportent comme dernier stade une décarboxylation ou une désacylation.

De nombreuses autres réactions caractérisées par la rupture d'une liaison carbone-carbone entraînant une fragmentation des ensembles carbonés sont traitées dans ce volume. On y trouve, par exemple, la préparation des amines par dégradation des amides selon Hofmann, la conversion des chaînes cétoniques en esters par insertion d'oxygène selon Baeyer-Villiger.

## VOLUME VI. — Transpositions.

14. *Réarrangement de structures carbonées.*15. *Migration fonctionnelle entre carbonés.*16. *Migration fonctionnelle entre hétéroatome et carbone.*17. *Migration de radicaux carbonés entre hétéroatomes.*

1 vol. de 418 p., avec nombreux tableaux. Br. : 110 NF ; cart. t. : 120 NF. PARIS, 1960.

Les réactions de *transposition* sont souvent considérées comme des singularités difficilement prévisibles et de toute façon plus gênantes qu'utiles. En fait, les auteurs montrent qu'il est possible de classer ces réactions et mettent en évidence leur réel intérêt en chimie de synthèse. Ils ont ainsi été conduits à distinguer les *réarrangements* intéressant le squelette carboné des molécules, des *migrations* purement fonctionnelles.

Le premier groupe comprend les *réarrangements* pinacoliques, rétropinacoliques et benziliques qui permettent, dans bien des cas, l'édification directe de structures difficilement accessibles par d'autres voies. Le chapitre traite également des insertions, dans les enchaînements carbonés, d'halocarbènes ou de diazométhane ainsi que des extensions et des régressions de cycles.

Les *migrations* fonctionnelles ont permis de dégager trois types principaux :

— les migrations de fonctions hétéroatomiques de carbone à carbone essentiellement représentées par les transpositions allyliques et propargyliques,

— les migrations de fonctions hétéroatomiques d'hétéroatome à carbone qui rassemblent en particulier toutes les transpositions d'amines aromatiques N-substituées telles que chloramines ou hydroxylamines, par déplacement vers le noyau du substituant fixé à l'azote,

— les migrations d'éléments de structure carbonés, d'hétéroatome à hétéroatome. Dans cette catégorie figurent de nombreux déplacements d'alcoyles, d'aryles ou d'acyles parmi lesquels les transpositions d'Arbuzov, de Chapman et de Smiles.

### VOLUMES VII et VIII. — Carbocyclisations.

18. *Carbocyclisation monomoléculaire (vol. VII).*

19. *Carbocyclisation polymoléculaire (vol. VIII).*

Volume VII, 310 p. Br. : 100 NF ; cart. t. : 110 NF. Volume VIII, 234 p. Br. : 75 NF ; cart. t. : 85 NF. PARIS, 1961.

L'importance des structures cycliques, notamment dans le domaine des substances naturelles, impose la connaissance de multiples méthodes de cyclisation.

Ce domaine est abordé par l'étude des carbocyclisations monomoléculaires, autrement dit des transformations qui permettent de créer un cycle en fermant une chaîne sur elle-même par condensation intramoléculaire entre deux atomes de carbone. Le sujet étant traité dans le même esprit que celui des volumes précédents, les méthodes sont groupées par type de condensation assurant la soudure des deux carbonés. La longueur de la chaîne intermédiaire et sa nature purement carbonée ou mixte n'interviennent que pour fixer le genre de carbocycle ou d'hétérocycle formé. On retrouve ainsi, appliqués à la fermeture de chaînes variées, bon nombre des principes de condensations intermoléculaires examinés dans les volumes précédents : alcoylation, alcoylidénation, acylation, etc.

Les carbocyclisations polymoléculaires donnent naissance à des cycles par association de deux ou plusieurs tronçons carbonés ou mixtes, au niveau d'atomes de carbonés. Un cas important de ce type est représenté par la synthèse diénique.

Les carbocyclisations seront complétées dans les volumes suivants par les « hétérocyclisations », c'est-à-dire les réactions de cyclisation impliquant l'établissement de liaisons au niveau d'hétéroatomes.

### VOLUME IX ET SUIVANTS (en préparation). — Hétérocyclisations.

*La série complète comportera environ douze volumes.*

## LES MÉTHODES DE LA CHIMIE ANALYTIQUE

### Analyse quantitative minérale,

par Gaston CHARLOT. *Quatrième édition entièrement refondue*. 1 vol. de 1 024 p., avec 392 fig. Br. : 100 NF ; cart. t. : 110 NF (Masson et Cie, Éditeurs), PARIS, 1961.

Cet ouvrage prend la suite des trois éditions de l'*Analyse quantitative minérale* de G. Charlot et D. Bézier.

Il s'agit d'un ouvrage devenu « classique » en chimie analytique et qui n'a pas besoin d'être présenté. Le succès répété des différentes éditions a suffisamment montré son utilité et sa qualité.

Comme à chaque nouvelle édition, le texte a été entièrement remanié pour tenir compte des progrès accomplis au cours des dernières années. Des développements nouveaux concernent en particulier : les constantes apparentes, qui permettent d'aborder les phénomènes dans leur complexité ; la complexométrie ; les séparations par extraction et par échangeurs d'ions ; la chromatographie ; la précision des dosages colorimétriques ; les courbes de titrages et les divers moyens qui permettent de suivre les réactions.

Les méthodes électrochimiques ont été abordées d'une façon nouvelle. Un chapitre important traite des solvants ionisants et non ionisants sous une forme inédite.

Dans la seconde partie de l'ouvrage, des méthodes sélectionnées de dosage des divers éléments sont décrites. Ces méthodes ont été mises à jour et leur choix est la conséquence d'une expérience considérable. Il a été particulièrement fait mention du dosage des traces et aussi des éléments à l'ordre du jour : béryllium, niobium, tantale, thorium, uranium, titane, zirconium, etc.

L'ouvrage conserve toujours, en dépit de son importance accrue, son caractère de guide pratique plutôt que de traité développé. Il permet à l'analyste de s'orienter parmi les nombreuses méthodes proposées et d'adapter la plus appropriée au problème à résoudre. Une documentation sélectionnée abondante facilite ce choix. Des tables de données numériques, une rubrique de « Documentation générale », un important index des matières facilitent la consultation de l'ouvrage.

GRANDES DIVISIONS DE L'OUVRAGE : I. *Les méthodes générales de la chimie analytique* (577 p.). — Les réactions chimiques : acides-bases, complexes, oxydo-réduction, précipitation, extraction, adsorption, échangeurs d'ions. Séparations de corps voisins, chromatographie. — Les réactions électrochimiques : voltammétrie ; séparations par électrolyse. — Les méthodes de mesure.

Précision, méthodes statistiques. Colorimétrie. Gravimétrie. Radiométrie. — Les titrages : Courbes de titrages. Volumétrie. Indicateurs et réactifs. Solutions titrées. Ampérométrie. Potentiométrie. Coulométrie. Conductimétrie. Colorimétrie. — Les solvants : ionisants et non ionisants.

II. *Les méthodes de dosages sélectionnées* de 66 éléments, accompagnées de la documentation (399 p.).

Documentation générale. Index alphabétique (27 p., environ 2 900 rubriques).

## CHIMIE GÉNÉRALE ET ABRÉGÉ DE CHIMIE MINÉRALE

par P. COLMANT. 1 vol. de 566 p., avec 96 fig. Cart. t. : 45 NF (*Mason et Cie, Éditeurs*), PARIS, 1961.

La presse scientifique française et étrangère a très favorablement accueilli la première édition (plus réduite) de cet ouvrage, parue en 1957 sous le titre *Introduction à la chimie générale*. Il reparait en une édition augmentée, mais il est toujours destiné, en ordre principal, à ceux qui débutent dans les études universitaires de sciences naturelles, pharmaceutiques, médicales ou techniques. Il s'efforce de leur montrer que la chimie n'est pas un ensemble hétérogène de faits et de formules à confier à la mémoire, que l'établissement de ses équations n'est pas affaire d'intuition heureuse ; qu'elle possède une forte armature logique et exige de sérieux efforts intellectuels d'analyse et de synthèse ; que, toutefois, sa fin demeure la compréhension de problèmes concrets et leur résolution au laboratoire dans l'étroite collaboration des mains et de l'esprit.

A ceux qui, plus avancés, abordent des études de biochimie, de chimie physique ou analytique, l'ouvrage offre des exposés simplifiés (simplification toujours avouée) qui déblayeront le terrain des difficultés préalables et mettront en bonne lumière les points sur lesquels leur effort d'approfondissement doit porter.

Ce cours intéresse aussi les enseignants par son insistance inaccoutumée sur certaines notions, d'ailleurs classiques : molécule-gramme, équivalents, étages d'oxydation, types de réactions, systèmes redox, équations ioniques, maniement qualitatif et quantitatif des équilibres, présentation suggestive des systèmes acide-base de Brönsted (l'auteur a travaillé en 1932-1933 avec l'éminent savant danois), potentiels redox, etc.

Les raisonnements algébriques gardent toujours une vue claire sur les phénomènes réels qu'ils interprètent.

Cinquante pages sont réservées à l'exposé élémentaire des théories les plus modernes de l'atome et de la liaison chimique.



Chaque chapitre se termine par une série de questions et de problèmes. De nombreuses données numériques sont incluses dans le texte ou dans des tables annexes. Un index alphabétique permet de trouver rapidement les diverses références à une notion déterminée.

La variété des caractères typographiques employés facilite la lecture et l'assimilation du texte.

GRANDES DIVISIONS DE L'OUVRAGE : I. Les phénomènes chimiques et leur interprétation atomique. — II. Les grandeurs numériques de la théorie atomique. — III. Thermochimie. — IV. L'affinité. — V. Les fonctions et réactions simples. — VI. L'atomisme contemporain : L'atome. — VII. L'atomisme contemporain : La molécule. — VIII. L'oxygène. Les phénomènes d'oxydation. — IX. L'hydrogène. Les phénomènes d'oxydo-réduction. — X. L'eau. — XI. Les équilibres physico-chimiques. Changements d'état. — XII. Les solutions. — XIII. Le second principe de la thermodynamique en chimie. — XIV. Cinétique chimique. — XV. Statique chimique. — XVI. La dissociation ionique. — XVII. Les réactions des électrolytes (Fonctions acide et base). — XVIII. Le pH des solutions aqueuses. — XIX. Les réactions des électrolytes (Précipitations et dissolutions). — XX. Les réactions des électrolytes (Oxydo-réductions). — XXI. Les systèmes acide-base de Brönsted. — XXII. Le potentiel redox. — XXIII. Applications électrochimiques du potentiel redox. — XXIV. Applications chimiques du potentiel redox. — XXV. Phénomènes de surface. Colloïdes. — XXVI. Abrégé de chimie descriptive minérale.

---

Imprimé avec les *Annales de Chimie*.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1961, 1<sup>er</sup> TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3629, MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS, PARIS  
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4236. — 3-1961.

# PRÉPARATION

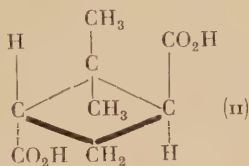
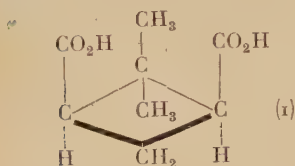
## DES ACIDES TRANS-NORPINIQUES ACTIFS

PAR MARCEL DELÉPINE et Mme MARCELLE HARISPE (\*).

Dans une courte note insérée dans les *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, nous avons exposé l'essentiel de la préparation des acides en question <sup>(1)</sup>. Nous avons pensé que des détails seraient utiles. C'est l'objet de l'article que nous présentons ici.

Avant le moment où nous avons obtenu l'acide trans-norpinique actif dérivé du *d*- $\alpha$ -pinène, on avait pour ainsi dire uniquement opéré sur des substances inactives. Pendant que nous cherchions à achever notre travail sont parus deux articles de Trave et Garanti <sup>(2)</sup> qui préparèrent les deux isomères *d* et *l*, à partir de l'acide *dl*, en le dédoublant par des alcaloïdes. Comme nous avons suivi une tout autre voie, nous avons poursuivi nos recherches.

Les acides norpiniques sont des diméthyl-1,1 dicarboxy-2,4 cyclobutanes, l'un *cis* (I), l'autre *trans* (II).



Le premier est inactif par nature, le second peut se présenter sous forme dextrogyre, lévogyre ou racémique.

Nous ne pouvons citer tous les travaux initiaux qui ont conduit à l'acide *cis* ou au racémique *trans* : nous en signalerons seulement quelques-uns.

Un acide  $C_8H_{12}O_4$ , F : 173°-175°, a été obtenu en 1896 par Wagner et Ertshikowski <sup>(3)</sup> en traitant l'acide pinononique par un hypobromite

(\*) Avec l'assistance de Mlle Dominique Méa (du C. N. R. S.).

<sup>(1)</sup> M. DELÉPINE et Mme M. HARISPE, *C. R.* 1961, 252, 637.

<sup>(2)</sup> R. TRAVE et S. GARANTI, *Gazz. Chim. ital.*, 1960, 90, 597 et 612.

<sup>(3)</sup> G. WAGNER et G. ERTSCHIKOWSKI, *Ber. Chem. Gesells.*, 1896, 29, 881.

alcalin, l'acide pinononique étant lui-même obtenu à partir d'essence de térébenthine française (suivant un travail laissé en plan par un élève décédé : Mariuza). Le travail ne comporte pas de données polarimétriques.

Un acide avec le même point de fusion  $173^{\circ}$ - $175^{\circ}$  a été obtenu par Baeyer <sup>(4)</sup> peu de temps après par oxydation chromique de l'acide hydroxypinique et considéré par lui comme identique à celui de Wagner.

De même, avec un acide pinononique isolé des produits d'oxydation de la verbénone, Kerschbaum <sup>(5)</sup> obtint par traitement de cet acide par l'hypobromite un acide fus. à  $173^{\circ}$ - $174^{\circ}$  qu'il considéra comme identique à celui de Baeyer.

A noter que Baeyer indique que par ébullition avec le chlorure d'acétyle (4, p. 1911) son acide norpinique ne donne pas d'anhydride.

Ce qui devait être modifié plus tard (en 1909) par Perkin et Simonsen <sup>(6)</sup>. Ces savants ayant préparé l'acide fus. à  $173^{\circ}$ - $175^{\circ}$  comme Baeyer et le considérant comme *cis*-norpinique l'ont effectivement transformé en anhydride par chauffage avec un excès d'anhydride acétique en tube scellé à  $220^{\circ}$  (temps non indiqué). Cet anhydride cristallise dans l'éther en lames brillantes fus. à  $135^{\circ}$ ; chauffé avec de l'eau, il régénère l'acide initial identique à celui qui est issu de l'oxydation de l'acide hydroxypinique. A cette époque, les auteurs ajoutèrent qu'il était clair, d'après cela, que leur acide norpinique, l'acide hydroxypinique et probablement aussi l'acide pinique et l'acide pinonique appartenaient aux séries *cis* (\*).

A la suite de la transformation de l'acide *cis*-norpinique en anhydride, Perkin et Simonsen ont cherché à le changer en acide *trans*. A cet effet, ils ont chauffé l'acide *cis* pur (5 g) avec de l'acide chlorhydrique (15 cm<sup>3</sup>) et l'eau (5 g) dans un tube scellé à  $180^{\circ}$  pendant 2 heures; chauffant la solution obtenue au B. M. pour éliminer l'acide chlorhydrique, ils ont obtenu une masse cristalline, mélange de *cis* et de *trans*, qu'ils ont fractionnée dans l'éther (l'acide *cis* étant moins soluble que le *trans*), pour arriver à un acide en nodules durs suintant à  $137^{\circ}$  pour fondre à  $144^{\circ}$ , qu'ils ont considéré comme acide *trans*. Naturellement, cet acide *trans* ne peut être ici qu'un racémique.

On notera que bien plus tard (en 1929), lors de sa synthèse de l'acide norpinique, Kerr <sup>(7)</sup> a obtenu un acide suintant à  $138^{\circ}$  pour fondre à  $146^{\circ}$ , c'est-à-dire l'acide *trans*, en adoptant les vues de Perkin et Simonsen.

(4) A. BAEYER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1896, **29**, 1907.

(5) M. KERSCHBAUM, *Ber. Chem. Gesells.*, 1900, **33**, 885.

(6) W. H. PERKIN et G. L. SIMONSEN, *J. Chem. Soc.*, 1909, **95**, 1176.

(\*) Dans leur livre : *The Terpenes*, vol. II, p. 147, Simonsen et Owen estiment que la configuration *cis* attribuée par Delépine à l'acide pinonique solide est probablement erronée (c'est toujours une question à débattre).

(7) G. KERR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 614.

La transformation de l'acide cis-norpinique a été renouvelée par Howel et Fisher<sup>(8)</sup> tout récemment (en 1958), mais avec une variante. Ils avaient obtenu un acide norpinique F : 176° en traitant par l'hypochlorite un acide *d*-pinononique (issu de la verbénone) ayant  $[\alpha]_D = 42.5$ , F : 131° (conforme aux valeurs données par Delépine et Badoche); par chauffage avec HCl 6N en tube scellé à 180° pendant 2 heures, ils obtinrent un acide fondant à 179°, considéré comme acide trans; ils ajoutèrent que son mélange avec l'acide cis fondait à 137°-144°.

On aura remarqué que de cet ensemble (bien partiel), on trouve, pour l'acide présumé cis-norpinique, des points de fusion de 173°-175°<sup>(3)</sup>,<sup>(4)</sup>,<sup>(8)</sup>, mais qu'en isomérisant celui-ci pour avoir l'acide trans Perkin et Simonsen<sup>(6)</sup> et Kerr<sup>(7)</sup> ont donné des points de fusion, pour le présumé trans, bien inférieurs à celui qui fut trouvé par Howel et Fisher.

Ceci nous amène précisément à revenir à la publication de Trave et Garanti intitulée : « Isolement de l'acide trans-norpinique F : 178°-179°. » Ces auteurs ont montré que l'acide F : 138°-140° (environ) obtenu par Kerr dans sa synthèse n'est pas l'acide trans pur. Il en est de même de l'acide présumé trans de Perkin et Simonsen. Après une incursion basée sur les points de fusion et les moments dipolaires, ils ont pensé que c'était un mélange à peu près à parties égales d'acide cis-norpinique et d'acide *dl*-trans-norpinique. Par transformation en sel de baryum, ils ont constaté qu'une partie du sel était à peine soluble dans l'alcool méthylique à 80 p. 100 : c'était le sel cis; l'autre, plus soluble, est le trans. Les acides extraits de leurs sels barytiques et purifiés par des cristallisations appropriées fondent beaucoup plus haut : le cis à 174.5°-175° (comme celui de Baeyer), le *dl*-trans à 178°-179° (comme Howel et Fisher). Le mélange des deux fond à 136°-138°. L'un et l'autre isomérisés par chauffage avec HCl en tube scellé à 180° pendant 5 heures reproduisent le mélange fus. à 136°-139°.

Ce point acquis, Trave et Garanti, dans leur deuxième mémoire<sup>(2)</sup>, ont dédoublé leur acide présumé *dl*-trans-norpinique F : 178°-179°, avec la quinine et la brucine. Leurs expériences, plutôt délicates, leur ont permis d'obtenir avec le sel le moins soluble de quinine un acide ayant  $[\alpha]_D^{20} = -31.5$  dans l'acétate d'éthyle à 1 p. 100, et avec celui de la brucine un acide ayant  $[\alpha]_D^{20} = +31$ . Le point de fusion est de 161°-162°.

Ceci établi, voici nos expériences; elles découlent de travaux antérieurs, notamment d'un de Delépine et Badoche<sup>(9)</sup> publié en 1951 sur les acides pinononiques *d*, *l* et *dl*, qui a comporté, d'ailleurs, en premier lieu l'obtention de ces acides en quantité appréciable.

Ces acides furent obtenus purs en oxydant, par le permanganate de

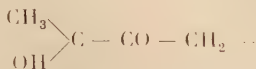
(<sup>8</sup>) H. HOWEL et G. S. FISHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 6316.

(<sup>9</sup>) M. DELÉPINE et M. BADOCHÉ, *Ann. Chim.*, [12<sup>e</sup> série], 1951, **6**, 777.

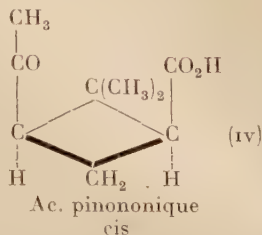
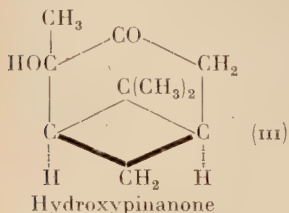
potassium, les dérivés benzyldéniques des hydroxypinanones, dont la double liaison offre une coupure toute préparée pour l'oxydation. On réussit aussi bien avec les hydroxypinanones mêmes. A ce sujet, nous rappelons qu'en avril 1932 nous avons fait connaître, lors du 65<sup>e</sup> Congrès des Sociétés Savantes à Besançon, l'hydroxypinocamphone (ou hydroxypinanone) issue du *d*-pinène et sa transformation directe en acide pinononique <sup>(10)</sup> (cette origine officielle est loin d'être un facteur de publicité, et l'on attribue volontiers la préparation de l'hydroxypinanone à Kuwata <sup>(11)</sup> qui l'a publiée cinq ans plus tard <sup>(12)</sup>).

Voici comment on peut opérer avec l'hydroxypinanone. A un mélange de : hydroxypinanone (47 g), sulfate d'ammonium (26 g), eau (750 g), on ajoute en trois fractions du permanganate de potassium (114 g) toutes les 2 heures ; la réduction est lente ; il a fallu agiter une quinzaine d'heures. L'oxydation laisse encore une forte proportion de cétoalcool inattaqué, tandis qu'une quantité appréciable d'acide acétique s'est formée. On extrait les produits neutres par le chloroforme et les acides après addition de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> jusqu'à pH = 2. On obtient 8,25 g d'acide qu'on rince avec un peu d'éther à froid. Il reste 7 g de cristaux blancs qu'on fait recristalliser dans l'eau chaude : on obtient l'acide *d*-pinononique F : 131° ;  $[\alpha]_D^{20} = +73^{\circ}7$  (CHCl<sub>3</sub>, 0, 04), conforme aux données de Delépine et Badoche (à partir de *l*-hydroxypinanone).

Comme on le voit, le rendement est des plus modérés, mais il faut considérer que l'on retrouve 30 g de produits neutres surtout formés d'hydroxypinanone. On a considéré l'acide ainsi obtenu comme *cis*, c'est-à-dire ayant conservé les fragments de la chaîne :



dans leur sens originel, d'où la formule (iv) pour cet acide. La suite des transformations tirées des schémas ci-contre va s'accorder avec cette opinion.

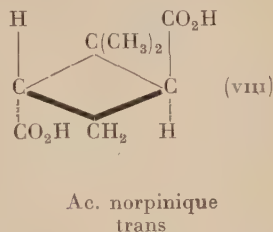
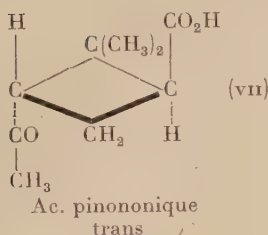
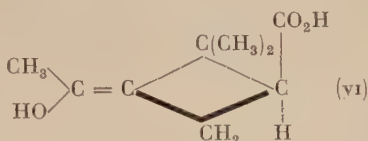
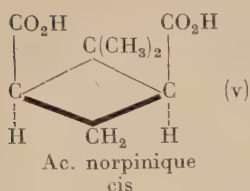


<sup>(10)</sup> M. DELÉPINE et M<sup>lle</sup> M. GRANDPERRIN, 65<sup>e</sup> Congrès des Sociétés savantes, 1932, p. 101. Par suite d'une faute typographique il fut écrit p. 103, ligne 11, acide pinonique C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, au lieu d'acide pinononique.

<sup>(11)</sup> Traité de Chimie organique de GRIGNARD, 1949, 16, 96.

<sup>(12)</sup> T. KUWATA, J. Am. Chem. Soc., 1937, 59, 2509.





Delépine et Badoche <sup>(9)</sup> ont montré que, *comme l'acide pinonique*, leur acide pinononique sous l'influence des alcalis se transforme en un isomère, ce que l'on peut attribuer à l'énolisation de la fonction cétonique ; il en résulte un terme tel que (vi) susceptible lui-même d'une isomérisie éthyénique, qui n'a pas été isolé, mais qui peut aussi bien conduire à la forme trans qu'au retour à la forme originelle. Il se produit en réalité un équilibre tel que l'acide en solution alcaline aqueuse passe du pouvoir rotatoire initial  $+116^{\circ}5$  à  $+72^{\circ}$ . Si on récupère l'acide par décomposition de la solution avec un excès d'acide chlorhydrique, on obtient un mélange d'acides pinoniques, dont on peut extraire environ  $1/4$  d'un acide nouveau F :  $75^{\circ}$ , de pouvoir rotatoire  $-55^{\circ}$  (en solution sodique neutre). Il fut appelé acide isopinononique, mais puisque l'acide primordial est considéré comme acide cis (iv) on est en droit de penser que son isomère est un acide trans (vii).

En opérant sur 10 g d'acide *d*-pinononique F :  $131^{\circ}$  auxquels on ajoute 3,7 g de NaOH en 150 g d'eau, on forme une solution qui correspond à la neutralisation de l'acide avec un excès d'alcali N/5 ; après 24 heures, on acidifie à pH 2 par de l'acide sulfurique dilué. Après séjour de quelques heures dans une glacière on essore l'acide précipité, il fond à  $131^{\circ}$ , c'est-à-dire que c'est l'acide initial ; on en récolte 5,7 g ; la solution est ensuite extraite au chloroforme, ce qui donne un mélange de cis et de trans : 4 g fus. à  $78^{\circ}$ , riche en isomère trans. Par des dissolutions fractionnées dans l'éther et l'éther de pétrole dans lesquels l'acide cis est le moins soluble, on retire de la partie dissoute de l'acide trans avec des points de fusion de  $70^{\circ}$  à  $73^{\circ}$ . La fraction peu soluble fond à  $131^{\circ}$  et peut rentrer dans une nouvelle opération.

C'est avec l'acide pinononique trans que l'on prépare l'acide norpinique trans. Si l'on traite celui-ci par l'hypobromite, on devra obtenir

un acide norpinique (VIII) et, s'il a conservé la configuration de l'acide (VII) il devra être actif. C'est ce que nous avons observé en exécutant l'opération suivante.

3,15 g d'acide F : 73° pas tout à fait pur (au lieu de F : 75°) dissous dans 10 cm<sup>3</sup> de solution de CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> saturée, sont versés dans une solution d'hypobromite préparée avec 11,6 g de brome, 8,3 g de soude en 100 g d'eau refroidie dans la glace.

On laisse en contact pendant 1 heure. On a récolté 4,3 g de carbure bromé au lieu de 4,65 g calculé pour une formation de CHBr<sub>3</sub>. La solution lavée avec un peu de chloroforme, puis décolorée juste avec du bisulfite a été additionnée de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (à 1/4) jusqu'à pH 2, puis extraite à l'éther. On a récolté 3,05 g d'acide F : 142°, ayant  $[\alpha]_D = -21^{\circ}5$  (éther 4 p. 100). On l'a purifié par dissolution dans 60 g de chloroforme additionné d'éther de pétrole (8 g) ; il se sépare lentement des cristaux assez gros F : 158°, que deux recristallisations dans le benzène amènent à un P. F : 160°, avec un pouvoir rotatoire de  $-33^{\circ}8$  (dans l'acétate d'éthyle à 0,7 p. 100). Ces données sont fort voisines de celles de Trave et Garanti : pour leurs acides, ils donnent F : 161°-162°,  $[\alpha]_D^{20} = \pm 31^{\circ}5$  dans l'acétate d'éthyle.

Nous avons tenu à compléter notre travail avec l'antipode pinonique issu du *l*-pinène et sommes arrivés à un acide *d*-norpinique  $[\alpha]_D^{20} = +31^{\circ}5$ . En possession des deux antipodes nous avons pris des volumes égaux de solutions aqueuses à 20 p. 100 de chacun d'eux que nous avons mélangées ; il s'est séparé des cristaux fus. à 180°.

(Lab. de Chimie organique des Hormones.  
Collège de France).

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES APATITES BARYTIQUES (\*)

Par SAMAD MOHSENI-KOUTCHESFEHANI

## INTRODUCTION

Les apatites constituent une famille de composés isomorphes, de structure hexagonale, dont le type est la fluorapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

Il est en effet possible de remplacer les ions  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{P}^{---}$ ,  $\text{F}^-$  par des ions équivalents sans altérer la structure de l'apatite qui présente une grande stabilité. Les apatites calciques ont fait l'objet de nombreuses recherches. On sait que ces composés peuvent se former, soit par réaction dans l'état solide (Klement [1], Brasseur et M. J. Dallemagne [2], G. Chaudron, R. Wallaëys [3]), soit par précipitation à partir des solutions aqueuses des sels convenables (A. Carnot [4], P. Jolibois [5], A. A. Sanfourche et A. Krapivine [6], Hendriks, Jefferson et Mosley [7], Delabre et Chaudron [8], G. Chaudron, R. Wallaëys, G. Montel [9]). Les synthèses par réaction dans l'état solide ne présentent pas, en général, de grandes difficultés. Mais les apatites obtenues par précipitation, comme l'hydroxyapatite calcique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ou le phosphate tricalcique hydraté,  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , dont les structures et les compositions chimiques sont très voisines, n'ont été préparées à l'état pur et identifiées de façon certaine, que récemment, par Chaudron et Wallaëys [9].

Les méthodes de préparation mises au point par ces auteurs ont permis à Akhavan Niaki [11] de préparer l'hydroxyapatite strontique et le phosphate tristrontique hydraté, dont les propriétés sont très voisines de celles des apatites calciques correspondantes. Mais Akhavan Niaki a également montré que ces méthodes ne permettent pas de préparer les composés barytiques analogues. Nous nous sommes particulièrement attaché à ce dernier problème. Nous avons tout d'abord recherché une méthode de préparation du phosphate tribarytique hydraté pur. Nous avons envisagé ensuite la préparation de l'hydroxyapatite barytique, et

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Paris et soutenue le 1<sup>er</sup> février 1961 devant la Commission d'examen.

nous avons étudié ses propriétés. Enfin nous nous sommes intéressé au problème de l'apatite barytique carbonatée, en nous référant aux résultats d'Akhavan Niaki relatifs à l'influence des dimensions de la maille de l'hydroxyapatite de départ, sur les possibilités de fixation du gaz carbonique.

Nos études ont été effectuées, en particulier, à l'aide de la diffraction des rayons X, en rayonnement monochromatique, et de la thermogravimétrie sur la thermobalance de Chevenard.

Notre exposé se divise en trois chapitres :

Chapitre premier. — Essais de synthèse du phosphate tribarytique hydraté.

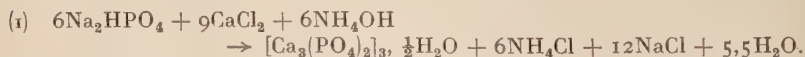
Chapitre II. — Synthèse de l'hydroxyapatite barytique et étude de ses propriétés.

Chapitre III. — Synthèse de la carbonate apatite barytique et étude de ses propriétés.

## CHAPITRE PREMIER

### Essais de synthèse du phosphate tribarytique hydraté.

On sait que les phosphates tricalcique et tristrontique hydratés peuvent être préparés par double décomposition entre le phosphate disodique et le chlorure alcalinoterreux correspondant, dissous en milieu ammoniacal ( $pH = 9,5$ ) [10] [11]. On observe la réaction (1) :



Mais Akhavan Niaki a montré que l'on ne peut pas obtenir, dans des conditions analogues, le phosphate tribarytique hydraté pur [11].

Nous avons donc cherché à modifier les conditions de la double décomposition, de manière à préparer ce phosphate pur.

Nous avons étudié pour cela l'influence du  $pH$ , de la température, de la nature du sel de baryum utilisé (chlorure, nitrate, acétate), sur la composition du phosphate barytique obtenu.

Dans une deuxième série d'essais nous avons recherché s'il est possible de préparer le phosphate tribarytique hydraté par hydrolyse du phosphate bibarytique dans des conditions voisines de celles qui ont permis à Montel de préparer le phosphate tricalcique hydraté bien cristallisé [12].

## I. — Étude des composés obtenus par double décomposition.

Nous avons effectué des doubles décompositions entre le phosphate disodique d'une part et le chlorure, le nitrate ou l'acétate de baryum d'autre part. Les précipités obtenus étaient abondamment lavés jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'ions chlore, nitrate ou acétate.

**a) Double décomposition entre le phosphate disodique et le chlorure de baryum.** — Nous avons effectué des essais systématiques en utilisant des proportions différentes de chlorure de baryum et nous avons obtenu différents précipités à la température ordinaire.

Nous avons tout d'abord utilisé une quantité de chlorure de baryum correspondant à la moitié de la proportion stœchiométrique déduite de la réaction (1).

Nous avons fait réagir pour cela les solutions suivantes :

A	{	Phosphate disodique . . . . .	30 g
		Ammoniaque $d = 0,925$ . . . . .	20 cm <sup>3</sup>
		Eau distillée dégazée . . . . .	500 cm <sup>3</sup>
B	{	Chlorure de baryum . . . . .	15,5 g
		Ammoniaque $d = 0,925$ . . . . .	15 cm <sup>3</sup>
		Eau distillée dégazée . . . . .	300 cm <sup>3</sup>

Nous avons obtenu un précipité cristallin de phosphate tribarytique anhydre que nous avons caractérisé par son diagramme de rayons X (fig. 1, cliché 1) : on voit, en particulier, sur ce diagramme que ce phosphate n'est pas une apatite.

Nous avons ensuite mis en présence le phosphate disodique et le chlorure de baryum en proportions stœchiométriques, en utilisant les solutions suivantes :

A	{	Phosphate disodique . . . . .	20 g
		Ammoniaque $d = 0,925$ . . . . .	15 cm <sup>3</sup>
		Eau distillée dégazée . . . . .	500 cm <sup>3</sup>
B	{	Chlorure de baryum . . . . .	20,4 g
		Ammoniaque $d = 0,925$ . . . . .	10 cm <sup>3</sup>
		Eau distillée dégazée . . . . .	300 cm <sup>3</sup>

Nous avons obtenu un mélange de phosphate tribarytique anhydre et de chlorapatite barytique  $Ba_{10}(PO_4)_6Cl_2$ , dont les diagrammes de rayons X sont différents (fig. 1, cliché 2).

Enfin nous avons fait réagir le chlorure de baryum en grand excès



sur le phosphate disodique, en mettant en présence les solutions suivantes :

A	{	Phosphate disodique . . . . .	35 g
		Ammoniaque $d = 0,925$ . . . . .	20 cm <sup>3</sup>
		Eau distillée dégazée . . . . .	500 cm <sup>3</sup>
B	{	Chlorure de baryum . . . . .	48 g
		Ammoniaque $d = 0,925$ . . . . .	12 cm <sup>3</sup>
		Eau distillée dégazée . . . . .	300 cm <sup>3</sup>

Nous avons obtenu la chlorapatite pure (fig. 1, cliché 3).

Nous avons constaté que dans le domaine de  $pH$  compris entre 9,5 et 12, ce facteur ne modifie pas la nature des phases obtenues. Au contraire, la température des solutions mises en présence joue un rôle important : si le précipité se forme à 0° C, on obtient en effet une apatite mixte constituée de phosphate tribarytique hydraté et de chlorapatite, même si l'on utilise un grand excès de chlorure de baryum (fig. 2, cliché 1).

Le chauffage de ce précipité conduit à un mélange de phosphate tribarytique anhydre et de chlorapatite (fig. 2, cliché 2).

EN CONCLUSION. — Nous avons constaté que la méthode de double décomposition entre le phosphate disodique et le chlorure de baryum dissous en milieu ammoniacal ne donne pas naissance au phosphate tribarytique hydraté : on obtient, en général, soit le phosphate tribarytique anhydre, soit la chlorapatite. Il n'est d'ailleurs pas possible d'éliminer les ions chlore fixés au phosphate même après 10 jours de lavage à l'eau distillée.

*b) Double décomposition entre le phosphate disodique et le nitrate ou l'acétate de baryum.* — Nous avons pensé qu'il serait peut-être plus facile de préparer le phosphate tribarytique hydraté, si l'on utilisait un sel de baryum dont l'anion n'est pas susceptible, comme l'ion  $Cl^-$ , d'entrer dans la constitution de l'apatite. Nous avons remplacé pour cela le chlorure de baryum par le nitrate ou l'acétate de baryum, et nous avons effectué des essais systématiques de synthèse avec des proportions différentes de chacun de ces sels.

Nous avons obtenu dans tous les cas des précipités de phosphate tribarytique anhydre.

On peut donc conclure que les méthodes de double décomposition ne donnent pas naissance au phosphate tribarytique hydraté. Si ce phosphate existe, il est très instable. Il nous semble cependant nécessaire d'admettre la formation transitoire d'un phosphate tribarytique de structure apatitique pour interpréter nos résultats.

Nous avons en effet vérifié que le phosphate tribarytique anhydre formé par précipitation ne réagit pas avec le chlorure de baryum dissous.

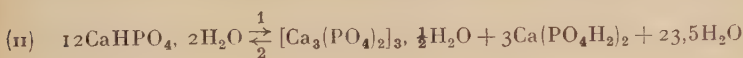
Nous pensons donc que la chlorapatite que nous avons obtenue s'est formée par réaction entre le chlorure de baryum et un phosphate tribarytique de structure apatitique qui se formerait au moment de la double décomposition.

Ce phosphate serait instable et donnerait rapidement naissance au phosphate tribarytique anhydre à la température ordinaire, si sa structure apatitique n'a pas été stabilisée par fixation de chlorure de baryum. Ces hypothèses sont confirmées par le résultat que nous avons obtenu à 0° C : à cette température on peut en effet obtenir une apatite mixte constituée de phosphate tribarytique hydraté et de chlorapatite. Si la température est supérieure à 0° C, cette apatite mixte se décompose pour donner naissance à un mélange de phosphate tribarytique anhydre et de chlorapatite.

On pourrait cependant penser que cette instabilité est liée au mauvais état de cristallisation des apatites obtenues par double décomposition. Nous avons recherché s'il était possible de préparer le phosphate tribarytique hydraté bien cristallisé. Nous avons utilisé pour cela la méthode qui avait permis à Montel de préparer le phosphate tricalcique hydraté bien cristallisé [12].

## II. — Essais de préparation du phosphate tribarytique hydraté bien cristallisé.

On sait que le phosphate bicalcique hydraté peut s'hydrolyser en donnant naissance au phosphate tricalcique hydraté bien cristallisé, si on le place dans des conditions telles que la réaction équilibrée (II) :



soit déplacée dans le sens 1.

Montel [12] a montré que l'on peut obtenir ce résultat soit en chauffant une suspension de phosphate bicalcique hydraté dans l'eau, soit en introduisant dans le système chimique un composé capable de réagir avec le phosphate monocalcique ; dans ce dernier cas, l'équilibre est déplacé par élimination de l'un des constituants du système : on obtient un tel résultat avec le carbonate de calcium.

Nous avons cherché à appliquer ces réactions au phosphate bibarytique hydraté.

1° Essais d'hydrolyse du phosphate bibarytique hydraté par chauffage de sa suspension dans l'eau. — Nous avons maintenu en suspension, par agitation, pendant 3 jours, 2,5 g de phosphate bibarytique dans 900 cm<sup>3</sup> d'eau distillée portée à 70° C. Nous avons ensuite

filtré et séché le précipité obtenu. La diffraction des rayons X montre que l'on retrouve après ce traitement le phosphate bibarytique non hydrolysé. On n'observe pas non plus d'hydrolyse lorsque l'on fait bouillir pendant 3 jours la suspension précédente.

**2° Essais d'hydrolyse du phosphate bibarytique à l'aide d'un réactif chimique.** — Nous avons mis en suspension dans l'eau distillée à la température ordinaire et à 70° C, le carbonate de baryum fraîchement préparé et le phosphate bibarytique dans les proportions suivantes :

Phosphate bibarytique hydraté . . . . .	3 g
Carbonate de baryum . . . . .	1,1 g
Eau distillée . . . . .	750 cm <sup>3</sup>

Après 12 jours d'agitation en flacon bouché, nous avons filtré la suspension : le diagramme du précipité obtenu montre que le phosphate bibarytique ne s'est pas hydrolysé.

Devant ces résultats négatifs nous avons voulu vérifier si le phosphate bibarytique était tout à fait réfractaire à l'hydrolyse.

Nous l'avons mis pour cela en présence d'une solution de fluorure de sodium, dont l'action hydrolysante extrêmement énergique a été mise en évidence par Montel dans le cas du phosphate bicalcique hydraté [12].

Nous n'avons pas observé non plus, dans ce cas, d'hydrolyse du phosphate bibarytique.

On peut donc dire qu'il n'est pas possible de préparer le phosphate tribarytique hydraté par hydrolyse du phosphate bibarytique.

**EN CONCLUSION.** — Les différentes méthodes de préparation que nous avons utilisées ne nous ont pas permis d'obtenir le phosphate tribarytique hydraté pur.

## CHAPITRE II

### Étude de la synthèse de l'hydroxyapatite barytique et de ses propriétés.

On obtient l'hydroxyapatite calcique ou l'hydroxyapatite strontique lorsque l'on neutralise à froid, puis à l'ébullition, une solution d'acide orthophosphorique par un lait de chaux ou de strontiane, jusqu'au virage de la phénolphtaléine : [10] [11].

Mais Akhavan Niaki [11] et Plumier [13] ont montré que la neutralisation de l'acide orthophosphorique par la baryte dans des conditions

analogues ne donne pas naissance à l'hydroxyapatite barytique. On obtient du phosphate tribarytique anhydre, bien cristallisé, qui se caractérise par son diagramme de rayons X (fig. 1, cliché 1).

Nous nous sommes proposé de modifier les conditions de la réaction de telle manière que les ions  $\text{PO}_4^{--}$  se trouvent toujours en présence d'un grand excès de baryte : nous pensions réaliser ainsi les conditions les plus favorables à la formation de l'hydroxyapatite, conformément aux observations que nous avons exposées dans notre premier chapitre. Nous avons vu, en effet, que la chlorapatite ne se forme qu'en présence d'un excès de chlorure de baryum, et l'on peut admettre que des conditions analogues sont nécessaires pour préparer l'hydroxyapatite. Nous avons donc neutralisé une solution saturée de baryte (exempte de carbonate) par une solution diluée d'acide orthophosphorique. Nous avons réalisé des essais systématiques avec des solutions d'acide orthophosphorique à différentes concentrations : nous avons observé que dans un milieu fortement basique on peut obtenir de l'hydroxyapatite barytique pure (14). Au fur et à mesure que l'on ajoute de l'acide orthophosphorique on obtient successivement une solution solide d'hydroxyapatite et de phosphate tribarytique hydraté (solution solide riche en hydroxyapatite), puis du phosphate tribarytique anhydre, et enfin du phosphate bibarytique (fig. 3, clichés 1, 3, 5, 6).

Nous avons consigné nos résultats expérimentaux dans le tableau I.

TABLEAU I

Volume de la solution saturée de baryte	Volume d'acide orthophosphorique ( $d = 1,71$ ) dilué dans 200 cm <sup>3</sup> d'eau distillée dégazée	Produits obtenus
500 cm <sup>3</sup>	0,5 cm <sup>3</sup> à 1,5 cm <sup>3</sup>	Hydroxyapatite.
500 cm <sup>3</sup>	1,5 cm <sup>3</sup> à 5,5 cm <sup>3</sup>	Solution solide hydroxyapatite et phosphate tribarytique hydraté.
500 cm <sup>3</sup>	5,5 cm <sup>3</sup> à 7 cm <sup>3</sup>	Phosphate tribarytique anhydre.
500 cm <sup>3</sup>	7 cm <sup>3</sup> à 8,5 cm <sup>3</sup>	Phosphate bibarytique

Nous avons vérifié la constitution des apatites obtenues en effectuant la thermopesée de ces précipités, et en identifiant par les rayons X, les produits auxquels ils donnent naissance par chauffage : on voit, sur la figure 4, que la courbe de thermopesée de l'apatite préparée

avec une très faible quantité d'acide orthophosphorique ( $\leq 1,5 \text{ cm}^3$ ) (courbe I) est analogue à celle que l'on obtient avec les hydroxyapatites calcique et strontique [10] et [11] : en particulier, elle ne présente pas d'anomalie vers  $800^\circ \text{C}$ , tandis que la courbe II (fig. 4) montre une petite anomalie à cette température. Cette anomalie correspond à la déshydratation irréversible du phosphate tribarytique hydraté [11] et

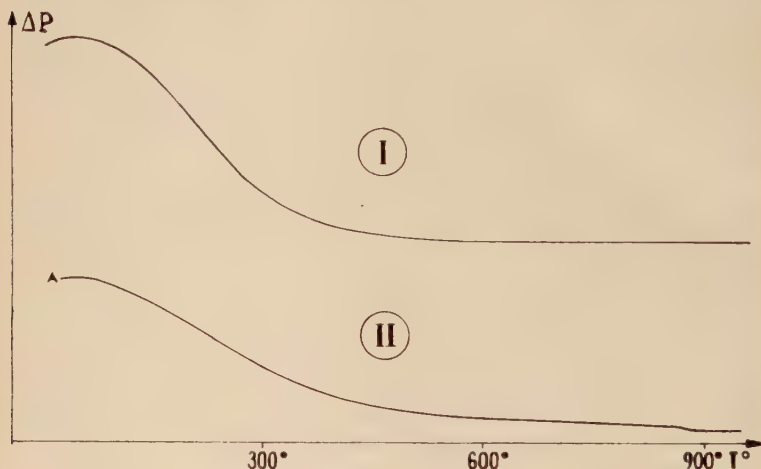


Fig. 4. — Thermopèses en température croissante.

Courbe 1. Déshydratation de l'hydroxyapatite barytique précipitée. — Courbe 2. Déshydratation de la solution solide d'hydroxyapatite barytique et de phosphate tribarytique hydraté.

elle apparaît sur la courbe de thermopesée de l'apatite obtenue avec une plus grande quantité d'acide orthophosphorique ( $1,5 \text{ cm}^3 < v \leq 5,5 \text{ cm}^3$ ). En outre, le diagramme de rayons X du produit obtenu après la première thermopesée est celui d'une apatite pure (fig. 3, cliché 2) tandis que le diagramme du produit obtenu après la seconde thermopesée correspond à un mélange de phosphate tribarytique anhydre et d'hydroxyapatite (fig. 3, cliché 4).

Ces essais nous ont permis de mettre au point une méthode de préparation de l'hydroxyapatite barytique pure.

### Préparation de l'hydroxyapatite barytique pure.

On prépare les deux solutions suivantes :

*Solution A.* — On dissout 40 g de baryte dans  $500 \text{ cm}^3$  d'eau distillée dégazée par ébullition. Après une agitation d'une journée à l'abri



PLANCHE I

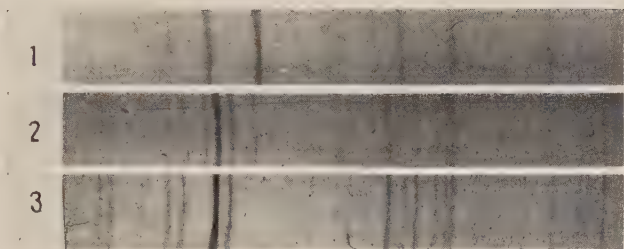


Fig. 1. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

Cliché 1. Phosphate tribarytique anhydre. — Cliché 2. Mélange de phosphate tribarytique anhydre et chlorapatite barytique. — Cliché 3. Chlorapatite barytique.



Fig. 2. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

Cliché 1. Apatite barytique précipitée à 0° (pH = 9,5).  
Cliché 2. Apatite précédente chauffée à 1 000° C.

PLANCHE I (suite)

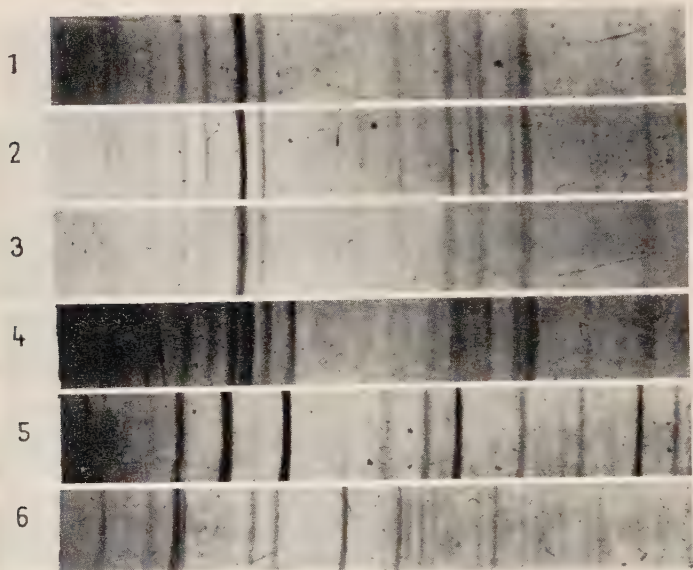


Fig. 3. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

Cliché 1. Hydroxyapatite barytique précipitée. — Cliché 2. Hydroxyapatite précédente calcinée à 1 000° C. — Cliché 3. Solution solide de phosphate tribarytique hydraté et d'hydroxyapatite barytique. — Cliché 4. Solution solide précédente calcinée à 1 000° C. — Cliché 5. Phosphate tribarytique anhydre. — Cliché 6. Phosphate bibarytique.

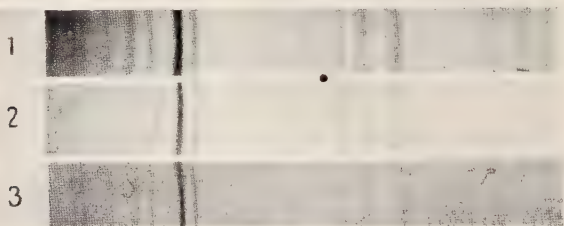


Fig. 5. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

Cliché 1. Mélange d'hydroxyapatite barytique et fluorure de baryum (fluorure de baryum : raie pointée). — Cliché 2. Mélange précédent calciné à 1 100° C. — Cliché 3. Apatite barytique carbonatée.

de l'air, la solution obtenue est rapidement filtrée sous vide : il reste sur le Büchner une petite quantité de produits insolubles essentiellement constitués de carbonate de baryum.

*Solution B.* — On dissout 1 cm<sup>3</sup> d'acide orthophosphorique ( $d = 1,71$ ) dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau distillée dégazée. On verse lentement la solution B dans la solution A en agitant énergiquement cette dernière et en la maintenant à l'abri de l'air. On porte ensuite la suspension obtenue à l'ébullition de manière à faciliter la filtration du précipité.

On filtre sur Büchner, on lave à l'eau distillée dégazée jusqu'à disparition de la baryte excédentaire. L'hydroxyapatite barytique ainsi obtenue est séchée à l'étuve à 90° C ou dans un dessiccateur en présence d'acide sulfurique concentré.

*Remarque.* — On sait que le lavage de l'hydroxyapatite calcique provoque la décomposition partielle de cette apatite par élimination de chaux. Nous n'avons pas observé ce phénomène avec l'hydroxyapatite barytique.

### Structure de l'hydroxyapatite barytique.

Les diagrammes de rayons X des produits précipités et calcinés sont identiques : on voit en effet sur la figure 3, clichés 1 et 2, que le chauffage a provoqué uniquement un affinement des raies du diagramme. Cette observation permet de penser, par analogie avec les propriétés des hydroxyapatites calcique et strontique, que nous avons bien obtenu de l'hydroxyapatite barytique : en outre cette stabilité de l'hydroxyapatite barytique permet d'utiliser le diagramme du produit calciné pour mesurer ses paramètres cristallographiques avec précision. Nous avons effectué ces mesures à l'aide d'étalons de chlorure de sodium et de chlorure de potassium, et nous avons utilisé le rayonnement K $\alpha$  du cobalt ( $\lambda_{K\alpha} = 1,7889 \text{ \AA}$ ) (\*). Nos mesures ont porté sur les raies d'indices 210, 300 et 004 qui permettent d'atteindre directement les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille hexagonale de l'apatite, suivant la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

$$a = 10,15 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad c = 7,69 \pm 0,005 \text{ \AA}.$$

(\*) Les valeurs de paramètres que nous rapportons dans notre travail sont données en angströms, tels qu'ils ont été définis par l'Union Internationale de Cristallographie en 1946 [15].

Nous étudierons maintenant les possibilités de substitution des ions  $\text{OH}^-$  de l'hydroxyapatite barytique par des ions  $\text{F}^-$ .

### Réactions du fluorure de baryum sur l'hydroxyapatite barytique.

Wallaeys a montré que le fluorure de calcium réagit rapidement sur l'hydroxyapatite calcique pour donner naissance à la fluorapatite calcique, suivant l'équation (III) [10] :



Akhavan Niaki a montré que le fluorure de strontium réagit de la même façon sur l'hydroxyapatite strontique [11]. Nous avons recherché si l'hydroxyapatite barytique donne également lieu à cette réaction. Nous pensions trouver à l'aide de cette réaction une vérification quantitative de la composition de l'hydroxyapatite que nous avions préparée. Nous avons chauffé pour cela en température croissante un mélange d'hydroxyapatite barytique calcinée et de fluorure de baryum calciné, et nous avons suivi les phénomènes par thermopésée. La courbe de thermopésée ne nous a pas permis de mettre en évidence cette réaction de substitution. Nous avons pensé que la réaction pourrait être très lente : dans ces conditions, en effet, la thermobalance ne permet pas de mettre le phénomène nettement en évidence. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons chauffé pendant 2 jours à  $1\ 100^\circ \text{C}$  un mélange d'hydroxyapatite barytique et de fluorure de baryum préalablement calcinés, dans lequel la proportion de fluorure de baryum était inférieure à la proportion stœchiométrique correspondant à la réaction (III). Dans ces conditions nous pensions mettre la réaction en évidence à l'aide de la diffraction des rayons X : si le fluorure de baryum réagissait, on devait, en effet, assister à la disparition de ses raies de diffraction sur le diagramme du mélange calciné. Nous avons effectivement obtenu ce résultat (fig. 5, clichés 1 et 2). Nous avons alors entrepris d'étudier quantitativement cette réaction, mais nous avons rencontré une difficulté importante : on sait en effet que le fluorure de baryum s'hydrolyse lentement lorsqu'on le chauffe à l'air vers  $1\ 000^\circ \text{C}$ . Cette hydrolyse s'accompagne d'un dégagement d'acide fluorhydrique suivant l'équation (IV) :



Cette perte de poids venait s'ajouter à celle que nous attendions de la réaction entre l'hydroxyapatite et le fluorure de baryum. Nous avons éliminé cette cause d'erreur en chauffant simultanément, dans le four,

le mélange réactionnel et un échantillon de fluorure de baryum préalablement calciné dont nous suivions la perte de poids.

Ces chauffages ont été effectués en creusets de platine. Nous avons pu de la sorte déduire la perte de poids due à l'hydrolyse du fluorure de baryum de celle qui provenait de la réaction. Mais cette correction ne faisait pas intervenir la disparition du fluorure de baryum au cours de sa réaction avec l'hydroxyapatite.

Nous avons évité cet écueil en chauffant l'hydroxyapatite avec un excès de fluorure de baryum. Nous avons observé que les creusets atteignaient un poids constant après 7 jours de chauffage à  $1\,100^{\circ}\text{C}$ . Les pertes de poids correspondant à la réaction du fluorure de baryum sur l'hydroxyapatite barytique (corrigées des pertes de poids dues à l'hydrolyse de  $\text{BaF}_2$ ) sont consignées dans le tableau II.

TABLEAU II

Poids du mélange d'hydroxyapatite et le $\text{BaF}_2$	Perte de poids expérimentale	Perte de poids théorique
2,385 g	17,8 mg	18,1 mg
2,432 g	17,4 mg	18 mg

On voit que cette perte de poids correspond bien à une réaction de substitution analogue à celles qu'ont observées Wallaëys [10] et Akhavan Niaki [11], dans le cas des hydroxyapatites calcique et strontique. L'ensemble de ces résultats nous permet d'affirmer que nous avons bien obtenu l'hydroxyapatite barytique.

EN CONCLUSION. — Nous avons vérifié que les méthodes utilisées pour la préparation de l'hydroxyapatite calcique et strontique ne convenaient pas pour la préparation de l'hydroxyapatite barytique. Nous avons mis au point une méthode de préparation de cette apatite, nous avons déterminé ses paramètres cristallographiques, et nous avons étudié quelques-unes de ses propriétés : nous avons ainsi constaté qu'il est possible de chauffer cette apatite jusqu'à  $1\,100^{\circ}\text{C}$  sans la décomposer. Elle donne lieu en outre, à une réaction de substitution des ions  $\text{OH}^-$  par des ions  $\text{F}^-$  lorsqu'on la chauffe en présence de fluorure de baryum : cette réaction est identique à celle que l'on observe avec les hydroxyapatites calcique et strontique, mais elle est beaucoup plus lente.



## CHAPITRE III

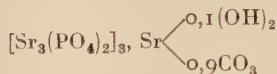
## Synthèse de la carbonate apatite barytique et étude de ses propriétés.

Wallacys [16] et Akhavan Niaki [11] ont montré que les apatites calcique et strontique carbonatées peuvent être obtenues par action du gaz carbonique sec, à 900° sur les hydroxyapatites correspondantes.

Mais dans le cas de l'apatite calcique, Wallacys [16] n'a pas pu remplacer plus de 60 p. 100 des ions hydroxyle par des ions  $\text{CO}_3^{--}$  : ses résultats peuvent être représentés par l'équation (v) :



Akhavan Niaki [11] a soumis l'hydroxyapatite strontique à l'action du gaz carbonique sec sous la pression atmosphérique et il a réussi à préparer une apatite strontique carbonatée dont le taux de carbonatation atteint 90 p. 100 : le composé ainsi préparé peut être représenté par la formule :



Nous avons repris l'étude de cette réaction en utilisant l'hydroxyapatite barytique. Nous avons donc soumis l'hydroxyapatite barytique à l'action du gaz carbonique sec sous la pression atmosphérique et pour cela nous avons réalisé l'appareil schématisé par la figure 6 [11].

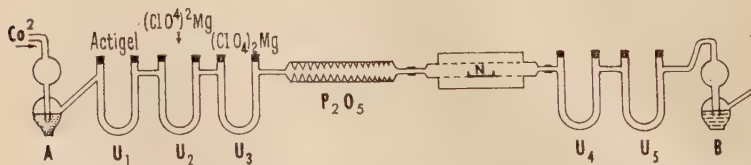


Fig. 6. — Schéma de l'appareil utilisé pour l'étude de la synthèse de la carbonate apatite barytique.

Cet appareil comporte un tube d'alumine qui peut être chauffé et traversé par un courant de gaz carbonique, préalablement desséché. Le dispositif de séchage des gaz comprend : le barboteur à acide sulfuri-

que A, les tubes  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_3$  et un tube contenant de l'anhydride phosphorique. A la sortie les tubes  $U_4$  et  $U_5$  contenant du perchlorate de magnésium permettent de recueillir et de doser l'eau entraînée par le courant de  $CO_2$ . Dans nos essais nous avons introduit dans le tube d'alumine la nacelle de platine N contenant l'hydroxyapatite barytique préalablement calcinée à  $1100^\circ C$ . Nous avons fait passer ensuite le courant de gaz carbonique sec et élevé la température du four jusqu'à  $900^\circ C$ . L'eau dégagée au cours de la réaction était absorbée par les tubes  $U_4$  et  $U_5$ . Nous avons pris soin, d'autre part, de peser la nacelle contenant l'apatite avant et après le traitement. Il nous était ainsi possible de connaître, au cours d'un essai, le gain de poids dû à la fixation du  $CO_2$  et la quantité d'eau dégagée au cours de la réaction.

Nos résultats sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

Poids de l'hydroxyapatite	Gain de poids d'hydroxyapatite		Poids d'eau dégagée	
	Mesuré milligrammes	Calculé milligrammes	Mesuré milligrammes (*)	Calculé milligrammes
1 g	12,5	13,1	9	9,1
1,2 g	15,7	15,8	10,4	10,9
1,2 g	15,5	15,8	10,6	10,9

(\*) Ces valeurs ont été obtenues après avoir déduit la quantité d'eau correspondant à l'essai à blanc.

Les valeurs que nous avons indiquées dans les colonnes « calculé » ont été déterminées à l'aide d'une équation analogue à l'équation (v), page 474.

On voit que l'hydroxyapatite barytique réagit comme les hydroxyapatites calcique et strontique avec le gaz carbonique sec vers  $900^\circ C$  [17].

La réaction consiste en une substitution des ions  $OH^-$  de l'hydroxyapatite par des ions  $CO_3^{--}$  et nous avons vérifié quantitativement ce phénomène. Mais on constate que la proportion d'ions  $OH^-$  ainsi remplacés est supérieure à celle que l'on observe avec les hydroxyapatites calcique et strontique : on obtient en effet dans ce cas une substitution de tous les ions  $OH^-$  par des ions  $CO_3^{--}$  : il est donc possible de préparer la carbonate apatite barytique stœchiométrique de formule  $Ba_{10}(PO_4)_6CO_3$ .

On pouvait d'ailleurs s'attendre à ce résultat à la suite des observations d'Akhavan Niaki [11]. Cet auteur avait montré en effet que la proportion d'ions  $\text{OH}^-$  remplacés par des ions  $\text{CO}_3^{--}$ , augmente de 60 à 90 p. 100 quand on passe des apatites calciques aux apatites strontiques.

Notre résultat vient donc confirmer que le gaz carbonique s'introduit plus facilement dans la maille de l'apatite lorsque le volume de celle-ci augmente, par suite du remplacement des ions calcium par des ions strontium ou baryum.

### Structure de la carbonate apatite barytique.

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'apatite barytique carbonatée (fig. 5, cliché 3) montre que les raies sont déplacées par rapport aux raies correspondantes de l'hydroxyapatite barytique.

La substitution des ions  $\text{OH}^-$  de l'hydroxyapatite barytique par des ions  $\text{CO}_3^{--}$  provoque donc, comme dans le cas de l'apatite calcique et strontique une modification des dimensions de la maille. Les paramètres cristallographiques de l'apatite barytique carbonatée, par rapport aux étalons de chlorure de sodium et de chlorure de potassium, sont les suivants :

$$a = 10,20 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c = 7,65 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

On voit nettement que la fixation du gaz carbonique provoque une augmentation des paramètres  $a$  et une diminution des paramètres  $c$  de l'hydroxyapatite barytique ( $a = 10,15 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,69 \text{ \AA}$ ).

### Etude de la décomposition de la carbonate apatite barytique.

Nous avons chauffé l'apatite barytique carbonatée en température croissante dans une atmosphère privée de gaz carbonique et nous avons recherché si la totalité du gaz carbonique entrant dans la constitution de l'apatite pouvait être éliminée. Nous avons chauffé pour cela jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$  une quantité connue d'apatite carbonatée dans l'appareil décrit précédemment (fig. 6). Au cours de l'essai, le tube laboratoire était parcouru par un courant d'azote sec et privé totalement de gaz carbonique. Le gaz carbonique éventuellement formé par décomposition de la carbonate apatite pouvait être fixé dans des tubes en U contenant de l'amiant sodée et du perchlorate de magnésium suivant le procédé indiqué par Charlot [18]. Le perchlorate de magnésium a pour effet de retenir la vapeur d'eau dégagée au cours de la fixation du gaz carbonique suivant l'équation :  $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$

TABLEAU IV

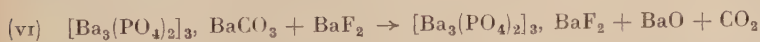
Poids d'apatite carbonatée	Poids CO <sub>2</sub> contenu dans cette apatite	Poids CO <sub>2</sub> dégagé
I g 1,2 g	21 mg 26,4 mg	20,7 mg 26 mg

+ H<sub>2</sub>O. Nous avons observé un dégagement de gaz carbonique et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.

On peut conclure, à partir de ces résultats que la totalité du gaz carbonique contenu dans l'apatite s'est dégagée au cours du chauffage. Le solide obtenu après ce traitement est très avide d'eau qu'il fixe dès la température ordinaire en reconstituant l'hydroxyapatite barytique.

#### Action du fluorure de baryum.

Nous avons vu que le fluorure de baryum déplace par chauffage les ions OH<sup>-</sup> de l'hydroxyapatite barytique. Nous allons envisager si cette réaction reste valable pour l'apatite carbonatée correspondante, comme c'est le cas avec les apatites calcique et strontique. Nous avons donc chauffé un mélange contenant de l'apatite barytique carbonatée avec du fluorure de baryum. Après une semaine de chauffage à 100° C la réaction de substitution des ions CO<sub>3</sub><sup>--</sup> par les ions F<sup>-</sup> est complète, et la perte de poids dans cette réaction est en bon accord avec la quantité théorique déduite de l'équation (vi) :



(compte tenu de l'hydrolyse du fluorure de baryum que nous avons déjà signalée page 472).

EN CONCLUSION. — Nous avons observé que l'hydroxyapatite barytique réagit comme l'hydroxyapatite calcique et strontique avec le gaz carbonique sec vers 900° C.

La réaction consiste en une substitution des ions OH<sup>-</sup> de l'hydroxyapatite par des ions CO<sub>3</sub><sup>--</sup>, et nous avons vérifié quantitativement ce phénomène. Mais on constate que la proportion d'ions OH<sup>-</sup> ainsi remplacés croît notablement quand on passe de l'hydroxyapatite calcique à l'hydroxyapatite strontique, puis à l'hydroxyapatite barytique : dans ce dernier cas, la substitution est totale, et l'on obtient la carbonate apatite Ba<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>CO<sub>3</sub>. En outre, la substitution des ions OH<sup>-</sup> par des ions

$\text{CO}_3^{--}$  provoque une légère modification des paramètres de l'apatite barytique. On observe que la fixation du gaz carbonique provoque une augmentation du paramètre  $a$  de l'hydroxyapatite et une diminution du paramètre  $c$ . Ces résultats sont en bon accord avec les observations de Wallaëys [16] et Akhavan Niaki [11].

## CONCLUSIONS

Nous avons étudié plusieurs apatites barytiques dont la préparation présentait des difficultés et n'avait pas encore réussie.

1° Le phosphate tribarytique hydraté  $\text{Ba}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , dont la structure est celle d'une apatite, ne peut pas être préparé à l'état pur par la méthode de double décomposition : on obtient soit une solution solide entre ce phosphate et la chlorapatite, soit le phosphate tribarytique anhydre, soit la chlorapatite. Mais nos résultats montrent que le phosphate tribarytique hydraté se forme transitoirement dans ces conditions : il fixe le chlorure de baryum si ce réactif est en excès, ou il se transforme très rapidement en phosphate tribarytique anhydre.

2° Le phosphate tribarytique hydraté ne se forme pas par hydrolyse du phosphate bibarytique hydraté : il semble que ce dernier composé soit très réfractaire à l'hydrolyse.

3° L'hydroxyapatite barytique  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  peut être préparée par une neutralisation très partielle de la baryte par l'acide orthophosphorique. Cette apatite est stable jusqu'à la température de  $1\ 100^\circ\text{C}$ . Elle réagit en outre très lentement avec le fluorure de baryum en donnant naissance à la fluorapatite. Les paramètres cristallographiques de sa maille hexagonale sont les suivants :

$$a = 10,15 \text{ \AA} \quad c = 7,69 \text{ \AA}.$$

4° La carbonate apatite barytique,  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$  peut être préparée par action du gaz carbonique sec, à  $900^\circ\text{C}$ , sur l'hydroxyapatite barytique : la réaction consiste en un remplacement des ions  $\text{OH}^-$  de l'hydroxyapatite par des ions  $\text{CO}_3^{--}$ , et nous avons étudié quantitativement ce phénomène. Ce remplacement est total dans le cas des apatites barytiques, tandis qu'il est partiel dans le cas des apatites calcique et strontique. La maille hexagonale de la carbonate apatite a les dimensions suivantes :

$$a = 10,20 \text{ \AA} \quad c = 7,65 \text{ \AA}.$$

Le carbonate apatite barytique se décompose totalement à  $1\ 200^\circ\text{C}$  en libérant le gaz carbonique qu'elle renferme : il se forme une phase solide qui fixe très rapidement l'eau de l'atmosphère, à la température



ordinaire, en donnant naissance à l'hydroxyapatite barytique. Enfin, le fluorure de baryum réagit sur la carbonate apatite barytique, en donnant lieu au remplacement d'un ion  $\text{CO}_3^{--}$  par deux ions  $\text{F}^-$ .

(Centre d'Études de Chimie Métallurgique,  
Vitry (C. N. R. S.)  
et École Nationale Supérieure de Chimie, Paris).

## BIBLIOGRAPHIE

1. R. KLEMENT. — *Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**.
2. H. BRASSEUR et M. J. DALLEMAGNE. — Colloque international des réactions dans l'état solide, Paris, 1948.
3. G. CHAUDRON et R. WALLAEYS. — Colloque international des réactions dans l'état solide, Paris, 1948.
4. A. CARNOT. — *Ann. Mines*, 1893, **9**, n° 3, 155.
5. P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1919, **169**, 1161.
6. A. A. SANFOURCHE et A. KRAPIVINE. — *C. R.*, 1945, **220**, 784.
7. HENDRIKS, JEFFERSON et MOSLEY. — *Zeits. Krist.*, 1931, **81**, 352.
8. DELABRE et CHAUDRON. — *Thèse Lille*, 1941.
9. G. CHAUDRON, R. WALLAEYS et G. MONTEL. — *C. R. du 27<sup>e</sup> Congrès de chimie industrielle*, Bruxelles, septembre 1954, t. II, p. 582.
10. R. WALLAEYS. — *Thèse Paris*, juin 1951 (*Ann. Chimie*, 1952, 7, 808).
11. AKHAVAN NIAKI. — *Thèses Paris*, 1958 et 1959 (*Bull. Soc. Chim.*, 1960, 705; *Ann. Chimie*, 1961, **6**, 51).
12. G. MONTEL. — *Thèse Paris*, 1956. *Ann. Chimie*, 1958, 13<sup>e</sup> série, **3**, 313.
13. R. PLUMIER. — *Bull. Classe Sci., Acad. Roy. Belg.*, 1957, **43**, 340-345.
14. S. MOHSENI-KOUTCHESFEHANI et G. MONTEL. — *C. R.*, 1961, **252**, 1026.
15. A. GUINIER. — *La radiocristallographie*. Dunod, Paris, 1956.
16. R. WALLAEYS. — *C. R. du Colloque de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée*, Munster, septembre 1954, p. 183.
17. S. MOHSENI-KOUTCHESFEHANI et G. MONTEL. — *C. R.*, 1961, **252**, 1161.
18. G. CHARLOT. — *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, 1949, p. 365.



# QUELQUES RÉACTIONS DU THIOCYANATE D'IODE EN CHIMIE ORGANIQUE (\*)

Par CLAUDE RABY

## INTRODUCTION

Les méthodes de détermination de la non-saturation des composés organiques sont le plus souvent basées sur l'addition à la double ou à la triple liaison, d'halogènes ou de leurs combinaisons, ou de thiocyanogène. Elles tendent avant tout à éviter les réactions de substitution et à permettre une réaction totale. Les halogénures d'iode ont surtout retenu l'attention. La méthode au bromure d'iode, proposée par Hanus <sup>(1)</sup>, préférable à celle de Wijs <sup>(2)</sup> qui utilise le chlorure d'iode, est inscrite à la Pharmacopée française <sup>(3)</sup>.

Le thiocyanogène, isolé à l'état libre par Söderbäck <sup>(4)</sup>, se comporte en solution à la manière d'un halogène. S'il offre l'avantage de ne jamais aller au-delà de l'addition, ses solutions sont peu stables et de préparation délicate. Son action a été particulièrement étudiée sur les doubles liaisons par Söderbäck, Kaufmann <sup>(5)</sup>, Krassilchik <sup>(6)</sup>, Brus et Mesnard <sup>(7)</sup> et sur les triples liaisons par Mesnard et M<sup>lle</sup> Liermain <sup>(8)</sup>.

Or, en 1937, Kaufmann et Oëtringhaus <sup>(9)</sup> ont signalé, pour le

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux pour obtenir le titre de Docteur en Pharmacie (Diplôme d'État) et soutenue le 27 juin 1960 devant la Commission d'examen.

(1) HANUS, *Zeitschr. f. Chem.*, 1901, **4**, 913.

(2) WIJS, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1898, **31**, 150.

(3) *Codex Medicamentarius Gallicus*, 1949, 647.

(4) SÖDERBÄCK, *Lieb. Ann.*, 1919, **419**, 217.

(5) KAUFMANN, *C.*, 1926, **1**, 2021 ; *Ber.*, 1925, **58**, 1553 ; 1926, **59**, 187.

(6) KRASSILCHIK, *B. S. C.*, 1935, **2**, 947 et Détermination de la non-saturation des hydrocarbures, 9<sup>e</sup> Congrès de Chimie industrielle.

(7) BRUS et MESNARD, *B. S. C.*, 1937, **4**, 816 ; 1938, **5**, 18, 224, 1603 ; 1939, **6**, 470.

(8) MESNARD et M<sup>lle</sup> LIERMAIN, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1952, 87.

(9) H. P. KAUFMANN et H. OETRINGHAUS, *Ber. d. Chem. Ges.*, 1937, **4**, 911.

dosage des hydrocarbures à liaisons multiples, l'application possible du thiocyanate d'iode, comparable au bromure d'iode de Hanus et dont l'existence avait été supposée par Linnemann <sup>(10)</sup>. Nous avons pensé que sa réactivité pouvait être analogue à celle du thiocyanogène ; aussi nous nous sommes proposé une étude comparative des deux réactifs, d'abord en série éthylénique (carbures et dérivés fonctionnels) et ensuite en série aromatique. Kaufmann, puis Mesnard, ont en effet montré que le thiocyanogène est capable de se substituer sur le noyau aromatique porteur de la fonction phénol ou amine et sur les noyaux hétérocycliques.

Nous considérerons dans une première partie le réactif utilisé, sa préparation, son titrage, sa stabilité, sa composition, puis la méthode de détermination de l'indice de non-saturation. Dans une deuxième partie nous envisagerons l'addition en série éthylénique. La troisième partie sera consacrée aux réactions de substitution en série aromatique et en série hétérocyclique. L'interprétation des résultats et la description de quelques dérivés d'addition et de substitution feront l'objet des quatrième et cinquième parties.

## PREMIÈRE PARTIE

### LE RÉACTIF AU THIOCYANATE D'IODE

La préparation du réactif, comparable à celle du bromure d'iode, consiste en un mélange de quantités équimoléculaires de thiocyanogène et d'iode dans un solvant convenable. L'opération comporte donc deux temps : préparation du thiocyanogène, préparation de la solution de thiocyanate d'iode.

#### CHAPITRE PREMIER

#### Préparation du thiocyanogène.

Nous avons utilisé la méthode décrite par Mesnard <sup>(11)</sup>, puis par M<sup>lle</sup> Liermain <sup>(12)</sup>. Le principe repose sur la libération du thiocyanogène par le brome à partir du thiocyanate de plomb en pré-

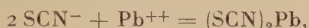
<sup>(10)</sup> LINNEMANN, *Lieb. Ann.*, 1861, 420, 36.

<sup>(11)</sup> MESNARD, *Thèse Doct. Sc. Phys. Bordeaux*, 1939.

<sup>(12)</sup> M<sup>lle</sup> LIERMAIN, *Thèse Doct. Pharm. (État) Bordeaux*, 1953.

sence d'un solvant convenablement choisi. Nous décrirons successivement la préparation du thiocyanate de plomb, puis celle du thiocyanogène en indiquant les solvants possibles.

**A. Préparation du thiocyanate de plomb.** — Le thiocyanate de plomb est obtenu par double décomposition entre le nitrate de plomb et le thiocyanate de potassium :



170 g de nitrate de plomb correspondent à 100 g de thiocyanate de potassium. On fait dissoudre chacun dans la quantité d'eau nécessaire et on mélange les deux solutions. Le précipité blanc qui apparaît immédiatement est décanté, lavé à l'eau, recueilli sur un filtre sans pli, essoré et séché. *C'est de sa qualité que dépend la bonne conservation du réactif.* Il doit être maintenu dans un exsiccateur en présence de sulfate de cuivre-II anhydre ou de chlorure de calcium fondu, de préférence à l'acide sulfurique.

**B. Les solvants.** — Les solvants les plus utilisés sont : l'acide acétique, l'éther, le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone. Ils doivent répondre à une condition essentielle : être rigoureusement *anhydres*. Aussi doivent-ils être au préalable soumis à une déshydratation soignée. L'*acide acétique* est porté à l'ébullition pendant deux heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, en présence d'anhydride acétique (90 parties d'acide pour 10 parties d'anhydride). On distille, en ayant soin de rejeter les fractions de tête et de ne conserver que le cœur qui passe à 118° C.

L'*éther* est conservé sur sodium.

Le *benzène* utilisé est en réalité un mélange de 900 ml de benzène, 50 ml d'anhydride acétique et 50 ml d'acide acétique. Le tout doit être en contact pendant une semaine au moins. Nous avons toujours 2 ou 3 litres ainsi préparés prêts à être utilisés.

Le *chloroforme* et le *tétrachlorure de carbone* sont conservés sur du chlorure de calcium fondu.

Nous étudierons ultérieurement les avantages et les inconvénients de chacun de ces solvants.

**C. Obtention du thiocyanogène.** — Le thiocyanate de plomb est traité par le brome :

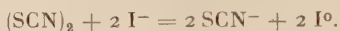


On introduit dans un Erlenmeyer le thiocyanate de plomb (en excès par rapport au brome), on ajoute la *moitié* du solvant nécessaire à la préparation du réactif au thiocyanate d'iode. Après quelques



instants d'agitation, on verse la quantité de brome calculée d'après l'équation. On agite jusqu'à ce que la coloration qui lui est propre disparaisse. On filtre. Il est indispensable d'opérer rapidement et avec un matériel parfaitement sec pour éviter la polymérisation trop poussée du thiocyanogène (qui se produit toujours légèrement, ce qui explique la faible teinte jaune du liquide obtenu).

**D. Titrage du thiocyanogène.** — L'électronégativité du thiocyanogène, inférieure à celle du brome, est supérieure à celle de l'iode, qu'il est capable de déplacer des iodures :



A 10 ml de solution, on ajoute rapidement (pour éviter l'hydrolyse) 10 ml de solution d'iodure de potassium à 10 p. 100 (obtenue en dissolvant le sel dans 10 ml d'eau et complétant à 100 ml avec de l'alcool à 95°). L'iode mis en liberté est titré par le thiosulfate de sodium 0,1 N.

## CHAPITRE II

### Préparation du réactif au thiocyanate d'iode. Son titrage.

Dans la *seconde moitié* du solvant, on dissout une quantité d'iode égale à celle résultant du dosage précédent et on mélange avec la solution de thiocyanogène.

Le réactif présente ainsi une teinte brune ou violette suivant le solvant.

Dans le tableau suivant, nous indiquons les quantités de thiocyanate de plomb, de brome et d'iode nécessaires pour 100 ml de réactif en fonction du titre que l'on désire :

Titre	(SCN) <sub>2</sub> Pb en g		Brome en g	Iode en g
	Théorique	Réel		
0,5 N	4,03	5	2	3,2
2/3 N	5,38	7	2,7	4,3
N	8,07	10	4	6,4
2 N	16,1	20	8	12,8

Le titrage du réactif est identique en tous points à celui de la solution de thiocyanogène. Après addition de la solution d'iodure de potassium, on dosera l'iode total.

Théoriquement, il est inutile d'avoir recours à l'iodure, qui, en effet, prend naissance au cours de l'action du thiosulfate sur l'iode du réactif (qui se comporte comme s'il était libre) :



Mais l'expérience montre que, sans addition d'iodure, le dosage est toujours légèrement déficitaire. Ainsi 10 ml de réactif exigent :

- sans iodure : 33,5 ml de thiosulfate 0,1 N ;
- avec iodure : 35 ml »

ce qui s'explique par le fait que l'iodure de sodium formé n'est pas en excès par rapport au thiocyanogène.

### CHAPITRE III

#### Stabilité des solutions de thiocyanate d'iode.

Nous avons déterminé le titre maximum qu'il soit possible d'atteindre avec chacun des solvants indiqués plus haut et sa variation avec le temps :

Solvants	Titre maximum	Titre au bout de :		
		24 heures	48 heures	8 jours
Acide acétique . . . . .	0,38 N	0,38 N	0,38 N	0,35 N
Éther . . . . .	2	2	2	2
Benzène . . . . .	N	N	N	N
Chloroforme . . . . .	0,75	0,3	0,15	0,07
Tétrachlorure de carbone .	0,5	0,5	0,5	0,5

Le titre du réactif dépend de la solubilité de l'iode et du thiocyanogène dans les différents solvants. Il n'est pas étonnant que le chloroforme (une partie d'iode est soluble dans 46 parties de solvant) et le tétrachlorure de carbone (une partie d'iode dans 35 parties de solvant) conduisent aux titres les plus bas.

Le chloroforme mis à part — nous en reparlerons dans un instant — les autres solvants permettent l'obtention de solutions très stables, à la condition que la préparation ait eu lieu en l'absence stricte d'eau et que le thiocyanate de plomb soit de bonne qualité. Nous avons constaté que la solution benzénique ne varie pas après un mois de conservation. C'est là un avantage sur le réactif au bromure d'iode pour lequel Delaby et Charonnat <sup>(13)</sup> ont noté une diminution de titre de 20 p. 100 et sur le réactif au thiocyanogène qui ne se conserve pratiquement pas, dans les conditions les plus favorables, au-delà de quarante-huit heures. L'influence du solvant est comparable à celle observée par Mesnard et M<sup>lle</sup> Liermain <sup>(14)</sup> avec le thiocyanogène dont les solutions dans l'acide acétique, l'éther et le benzène sont les plus stables. Remarquons cependant que si la préparation n'a pas été correctement conduite, il apparaît sur les parois du flacon un dépôt rougeâtre de thiocyanogène polymérisé.

L'acide acétique, l'éther et le benzène sont les seuls solvants à retenir dans la pratique.

## CHAPITRE IV

### Détermination des indices de non-saturation.

Nous partons d'une solution de la substance à étudier telle que le prélèvement soit de 1 ml. En opérant ainsi :

1° Nous évitons une pesée pour chaque essai et nous facilitons la multiplicité des dosages pour une même substance.

2° Nous diminuons l'erreur de pesée par suite du poids relativement important de la prise d'essai.

Les composés à étudier doivent être anhydres. S'ils ne le sont pas, il faut les sécher ou les distiller en ne recueillant que les fractions de cœur.

*Technique.* — Dans une fiole d'Erlenmeyer de 150 à 200 ml, à large ouverture, bouchant à l'émeri, on introduit 10 ml de la solution de thiocyanate d'iode 2 N dans l'éther ou 2/3 N dans le benzène et 1 ml de la solution du composé étudié dont la proportion est environ la moitié de celle qui pourrait théoriquement saturer le réactif.

Un essai témoin est pratiqué sur le même volume de réactif seul.

---

<sup>(13)</sup> DELABY et CHARONNAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **35**, 692.

<sup>(14)</sup> MESNARD et M<sup>lle</sup> LIERMAIN, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1952, 87.

Au bout d'un temps variable suivant les cas, on ajoute rapidement dans chaque flacon 10 ml de solution aqueuse d'iodure de potassium à 10 p. 100 et on agite immédiatement (pour éviter l'hydrolyse du thiocyanogène). Il suffit de doser l'iode présent dans le milieu.

Soit :  $p$  le poids en grammes de substance,

$N$  le nombre de millilitres de solution 0,1 N de thiosulfate de sodium trouvé pour le témoin,

$n$  le nombre de millilitres trouvé pour l'essai de la substance.

$\frac{(N - n) \cdot 1,27}{p}$  représente l'indice de non-saturation exprimé en grammes d'iode pour 100 g de composé. Nous proposons de l'appeler « indice de thiocyanate d'iode ».

## CHAPITRE V

### Composition des réactifs.

Nous nous sommes demandé si le « thiocyanate d'iode » existe réellement ou si nous sommes en présence d'un simple mélange de thiocyanogène et d'iode. Nous avons procédé aux essais suivants :

1° Un réactif préparé avec de l'éther a été évaporé au bain-marie. Il reste alors, mélangé à un dépôt rougeâtre de thiocyanogène polymérisé, un produit brun, dépourvu d'odeur d'iode, qui se redissout dans l'éther. L'évaporation spontanée conduit aux mêmes résultats.

2° Un réactif à base de chloroforme a été conservé pendant deux semaines. Il s'est formé un dépôt abondant. Par filtration on sépare une poudre brune, très fine, rappelant celle qui vient d'être indiquée. Elle se redissout en grande partie dans le chloroforme.

Mises en présence d'eau, les deux poudres conduisent après filtration à un liquide qui précipite par addition de chlorure de baryum, l'ion  $\text{SO}_4^{--}$  résultant de l'hydrolyse du thiocyanogène, comme l'a signalé M<sup>lle</sup> Liermain (*loc. cit.*).

Nous savons qu'en solution le réactif est décoloré par le thiosulfate sans addition d'iodure. L'iodé semble réagir comme s'il était libre.

Cependant il est probable que le thiocyanate d'iode existe à l'état solide. En effet, la poudre que nous avons isolée de la solution chloroformique ne dégage pas de vapeurs d'iode à la température ordinaire.

Les essais pour déterminer le point de fusion n'ont pas donné de résultat, car avant fusion il y a émission de vapeurs violettes d'iode.

Si nous soumettons la poudre à l'épuisement par un solvant, nous constatons que sa solubilité diminue avec le temps, les meilleurs résultats étant obtenus avec le dioxanne. Une polymérisation pourrait expliquer cette faible solubilité.

Les déterminations quantitatives effectuées suivant la méthode qui sera décrite au début de la quatrième partie montre que sa composition, qui ne subit d'ailleurs aucune modification, même au bout de plusieurs mois, est compatible avec la formule SCNI, avec un léger excès de thiocyanogène, sans doute polymérisé.

S p. 100 : calc. : 17,29; tr. : 21,7;

I p. 100 : calc. : 68,6; tr. : 60,6.

Le thiocyanate d'iode serait ainsi comparable au bromure d'iode de Hanus, qui se présente sous forme d'une poudre grise, se dissociant en solution. Ruff <sup>(15)</sup>, puis Yost <sup>(16)</sup>, ont en effet observé, dans l'infrarouge, les bandes superposées du brome et de l'iode. La dissociation serait de 8 à 10 p. 100 à 25° (à partir d'une solution dans le tétrachlorure de carbone nous avons obtenu de fines aiguilles brunes en quantité trop faible pour être soumise à une analyse quelconque).

En définitive, si le thiocyanate d'iode peut être envisagé à l'état solide, il nous paraît qu'en solution il est accompagné de thiocyanogène et d'iode, ce dernier jouant un rôle stabilisateur vis-à-vis du premier.

## DEUXIÈME PARTIE

### INDICE DE THIOCYANATE D'IODE DES COMPOSÉS ÉTHYLÉNIQUES

Le thiocyanate d'iode s'additionne quantitativement à la double liaison sans jamais donner de réactions de substitution. Pour le cyclohexane par exemple, l'indice est nul. Nous avons envisagé successivement sa fixation sur les carbures et les dérivés fonctionnels éthyléniques. Nous avons auparavant précisé l'influence de différents facteurs sur la réaction.

---

<sup>(15)</sup> RUFF, *Zeitschr. f. Physik. Chem.*, 1911, **76**, 21.

<sup>(16)</sup> YOST et coll., *J. Amer. Chem. Soc.* 1933, **55**, 552.



## CHAPITRE PREMIER

# Influence de différents facteurs sur la fixation du thiocyanate d'iode.

Nous avons pris pour exemple le styrolène (indice théorique : 244,8).

## 1° Température :

Température	Indices			
	15 minutes	30 minutes	1 heure	2 heures
10°	155	199	229	233
15°	177	216	231	238
20°	183	229	236	244,8
25°	208	233	244,8	244,8

La température accélère la fixation du thiocyanate d'iode, mais quelle que soit cette température il faut noter l'importante fixation initiale.

**2° Quantité de réactif.** — Nous avons mis en expérience un assez faible excès de réactif d'une part, et d'autre part un excès beaucoup plus important. La quantité nécessaire pour saturer la prise d'essai de styrolène (0,2 g) correspond à 38,7 ml de thiosulfate de sodium 0,1 N. Le tableau suivant nous montre qu'il y a intérêt à utiliser un excès suffisant de réactif pour que la réaction soit terminée rapidement. Nous respectons cette condition au cours de nos dosages.

Réactif correspondant à	Indices			
	15 minutes	30 minutes	1 heure	2 heures
52 ml $S_2O_3Na_2$ 0,1 N	164	189	210	236
104 ml       "       "	197	230	244,8	244,8

**3° Concentration du réactif.** — Les réactions étant pratiquées en présence d'un excès de réactif, la vitesse de fixation est proportionnelle à la concentration.

Titre	Indices			
	15 minutes	30 minutes	1 heure	2 heures
0,5 N . . . . .	180,3	210,8	229,8	244,8
N . . . . .	203,2	229,2	244,8	244,8

**4° Le solvant.** — Les solutions utilisées seront faites avec les solvants : acide acétique, benzène et éther. La concentration sera la même pour les trois : 2/3 N.

	Indices			
	15 minutes	30 minutes	1 heure	2 heures
Acide acétique . . . . .	173,9	213,3	231	244,8
Benzène . . . . .	183	224	236	244,8
Éther . . . . .	184,1	226	237,4	244,8

Nous notons, d'après ce tableau, une faible différence entre les indices dans les solvants envisagés, avec toutefois une fixation initiale un peu plus importante dans l'éther et le benzène.

## CHAPITRE II

### Fixation du thiocyanate d'iode par les carbures éthyléniques.

L'action du thiocyanate d'iode a été étudiée sur des carbures monoéthyléniques acycliques et cycliques ainsi que sur des diènes non conjugués et conjugués.

**A. Carbures monoéthyléniques acycliques et cycliques.** — Nous mettons 10 ml de solution benzénique de thiocyanate d'iode  $2/3$  N et 1 ml de solution de carbure :

Carbures	Indices				
	Théorie	15 mn	30 mn	1 h	2 h
Styrolène (Eb : 146°) . . . . .	244,8	197,3	227,1	244,8	
Amylène (Eb : 30°2) . . . . .	362,8	321,3	334	344,1	362
Cyclohexène (Eb : 83°) . . . . .	309,7	294,6	306	309,7	
Indène (Eb : 180°) . . . . .	218,9	195,5	210,8	219,1	
Pinène (Eb : 155°) . . . . .	186,7	167	174,6	187,3	

**B. Diènes non conjugués :**

	Indices						
	Théorie	15 mn	30 mn	1 h	2 h	6 h	15 h
Diallyle (Eb : 59°) . . . . .	619,5	223,5	243,8	271,1	321,3	427,3	617,2
Limonène (Eb : 173°) . . . . .	379,5	141,7	157,8	178,2	201,8	286,3	376,4
Terpinolène (Eb : 179°) . . . . .	379,5	133,3	151	167,6	174,6	183,2	188,6

*Remarques :*

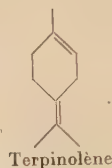
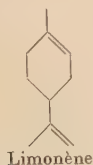
1° Avec les carbures monoéthyléniques la réaction est terminée au bout d'une heure, sauf avec l'amyène pour lequel cependant elle est près de l'être ; elle est donc très rapide.

2° La fixation sur les diènes non conjugués est plus longue, puisqu'il faut attendre 15 heures. Mais au bout de 2 heures nous obtenons déjà une valeur correspondant à la moitié de l'indice. On peut donc conclure qu'une double liaison est saturée très rapidement, tandis que la deuxième réagit beaucoup plus lentement.

3° L'indice trouvé pour le terpinolène n'égale jamais l'indice théorique. Il n'en atteint que la moitié. Il n'y aurait donc saturation que d'une double liaison. Si nous observons les formules du limonène et du terpinolène et si nous admettons la fixation de SCN et de I sur la double liaison, la saturation du limonène ne présente rien de particulier. Mais si une double liaison du terpinolène se sature facilement (celle que nous retrouvons dans le limonène), la deuxième présente un encombrement stérique assez important pour que l'atome d'iode se fixe mal. Cette interprétation semble confirmée par la saturation complète du terpinolène en présence de thiocyanogène. La position de SCN étant sensiblement  $\text{S} \backslash \text{C} \nearrow \text{N}$  il est évident que

le soufre, beaucoup moins encombrant que l'iode, pourra se fixer. Voici les indices de thiocyanogène et de thiocyanate d'iode trouvés pour le terpinolène :

	Indices						
	Théorie	15 mn	30 mn	1 h	2 h	6 h	15 h
SCNI. . . . .	379,5	133,3	151	167,6	174,6	183,2	188,6
(SCN) <sub>2</sub> . . . . .	379,5	112,8	128,7	140,5	178,5	308,2	370,2



**C. Diènes conjugués.** — Nos essais ont porté sur le cyclopentadiène, l' $\alpha$ -phellandrène et l'isoprène.

Les indices ont été mesurés après action du thiocyanate d'iode en solution 2/3 N et en solution 2 N dans le benzène.

1° Solution 2/3 N dans le benzène (l'indice théorique est calculé pour une double liaison).

	Indices				
	Théorie	15 mn	30 mn	1 h	2 h
Cyclopentadiène (Eb : 41°) . . . . .	384,8	449,5	459,7	481,3	
Isoprène (Eb : 38°) . . . . .	373,5	340	373,5		
$\alpha$ -Phellandrène (Eb : 174°) . . . . .	186,7	163,1	168,9	176,5	186,7

En solution 2/3 N le thiocyanate d'iode sature une seule double liaison. Pour le cyclopentadiène l'addition est plus importante. Pour avoir une fixation sur une seule double liaison il faut utiliser une solution 0,1 N mais au bout de 24 heures la fixation a néanmoins dépassé ce stade.

2° Solution 2 N dans l'éther (l'indice théorique est calculé pour deux doubles liaisons).

	Indices					
	Théorie	1 h	2 h	6 h	10 h	15 h
Cyclopentadiène . . . . .	769,6	487,3	519,4	657,2	745,5	769
Isoprène . . . . .	747	390,5	477	570	634,5	748
$\alpha$ -Phellandrène . . . . .	373,4	190,1	205,7	247,6	305,4	363,8

Si l'on augmente la concentration du réactif, la fixation va donc plus loin. Avec l'isoprène et le cyclopentadiène on obtient une saturation complète, avec l' $\alpha$ -phellandrène presque complète, des deux doubles liaisons. Ces résultats coïncident avec ceux cités par Mesnard avec le thiocyanogène.



## CHAPITRE III

**Application au dosage  
d'un mélange de carbures éthyléniques.**

Le thiocyanate d'iode se fixe donc, suivant la nature du carbure éthylénique, totalement ou partiellement. Il peut permettre, non seulement de déceler la présence de doubles liaisons conjuguées et non conjuguées dans un carbure ou dans un mélange de carbures, mais aussi de les doser séparément, grâce à la différence de réactivité en fonction de la concentration du réactif et du temps pendant lequel il agit.

Nous avons mis en expérience un mélange des carbures suivants :

- un carbure monoéthylénique, le styrolène ou le cyclohexène ;
- un carbure diéthylénique non conjugué, le limonène ;
- un carbure diéthylénique conjugué, l'isoprène.

Trois prises d'essai de ce mélange de 0,20 g chacune ont été respectivement introduites dans trois fioles d'Erlenmeyer, dont deux contenaient 10 ml de réactif au thiocyanate d'iode  $\frac{2}{3}$  N et l'autre contenait 10 ml de réactif 2 N.

I. — Sur les deux premières (réactif  $\frac{2}{3}$  N), on pratique deux dosages :

1° L'un au bout de 1,30 h, qui correspond :

- a) à la double liaison du styrolène ou du cyclohexène ;
- b) à l'une des deux doubles liaisons du limonène ;
- c) à l'une des deux doubles liaisons de l'isoprène (soit  $a$  ml de thiosulfate de sodium 0,1 N trouvés).

2° L'autre après 15 heures, qui donne :

- a) les doubles liaisons ayant réagi précédemment ;
- b) la deuxième double liaison du limonène (soit  $b$  ml de thiosulfate trouvés).

II. — Sur la troisième fiole d'Erlenmeyer (réactif 2 N), on effectue un seul dosage au bout de 15 heures. Il résulte de la saturation :

- a) des doubles liaisons titrées ci-dessus ;
- b) de la deuxième double liaison de l'isoprène (soit  $c$  ml de thiosulfate trouvés).

Le tableau suivant schématise les résultats obtenus :

Titre du réactif	Temps de contact	Doubles liaisons réactives	Nombre de ml $S_2O_3Na_2$ 0,1 N
2/3 N	1,30 h	carb. monoéthyl. 1 liaison des diènes non conj. 1 liaison des diènes conj.	a
	15 heures	les mêmes + la 2 <sup>e</sup> liaison des diènes non conj.	b
2 N	15 heures	les mêmes + la 2 <sup>e</sup> liaison des diènes conj. (doubles liaisons totales)	c

Par conséquent :

$b - a$  correspond à une double liaison du diène non conjugué (donc du limonène) ;

$c - b$  correspond à une double liaison du diène conjugué (donc de l'isoprène) ;

$a - [(b - a) + (c - b)]$  correspond au carbure monoéthylique (donc au styrolène ou au cyclohexène).

Il est alors facile de déduire le pourcentage des différents composés mis en expérience.

## CHAPITRE IV

### Fixation du thiocyanate d'iode par les dérivés fonctionnels éthyléniques.

Nous avons recherché l'influence exercée par les différentes fonctions chimiques, alcool, cétone, aldéhyde, acide, ainsi que par les halogènes, sur la fixation du thiocyanate d'iode par la double liaison, reprenant pour ce réactif l'étude effectuée par Mesnard avec le thiocyanogène. Nos résultats ont toujours été obtenus à partir d'une solution 2/3 N dans le benzène.

	Indices							
	Théorie	15 mn	30 mn	1 h	2 h	4 h	8 h	15 h
<i>Alcools :</i>								
Allylique (Eb : 97°)	437,9	259	337,8	377,1	438,7			
Cinnamique (Eb : 249°)	189,5	118,7	132,7	151,7	172,7	188,8		
Citronellol (Eb : 113°)	162,8	148	162,2	163				
Géranol (Eb : 230°)	329,8	247,6	268	289,5	327,6			
Linalol (Eb : 198°)	329,8	274,3	288,3	304,8	328,9			
Nérolidol (Eb : 276°)	343,4	289,5	313,7	325,1	343,2			
<i>Aldéhydes :</i>								
Acroléine (Eb : 52°)	454							59,5
Cinnamique (Eb : 252°)	192,4							98,4
Citronellal (Eb : 203°)	164,9			128,2		143,1	159,5	
Citral (Eb : 228°)	334,2	133,7		133,7		159,6	196,8	
<i>Cétone :</i>								
Oxyde de mésityle (Eb : 130°)	258,2	82,5	108	133,3			208	259,2
<i>Acides :</i>								
Cinnamique (F : 133°)	171,6							0
Maléique (F : 132°)	218,9							19
Oléique (F : 14°)	90,07	76,2		90				
Linoléique (Eb : 230°)	181	101,6		114,3		149,6	179,3	
Ricinoléique (F : 4°)	85,2	85						
<i>Ester :</i>								
Acétate de linalyle.	259	164	198	226	259			
<i>Dérivés halogénés :</i>								
Chlorure d'allyle (Eb : 45°)	332							67,2
Bromure d'allyle (Eb : 70°)	211,6							63,5

**Remarques.** — A. **Fonction alcool.** — 1° **ALCOOLS SATURÉS** : le thiocyanate d'iode se montre sans action sur les alcools saturés, qu'ils soient primaires (*n*-butanol), secondaires (cyclohexanol) ou tertiaires (triphénylcarbinol).

2° **ALCOOLS NON SATURÉS** : la fixation se révèle aussi rapide que pour les carbures ; elle est totale. Par conséquent la fonction alcool n'exerce aucun empêchement. L'action du thiocyanate d'iode se révèle plus rapide que celle du thiocyanogène ; elle exige au maximum 4 heures alors que pour ce dernier une fixation complète exi-

geait de 8 heures (citronellol) à 48 heures (linalol). De plus l'alcool allylique ne réagit jamais complètement avec le thiocyanogène.

**B. Fonction aldéhyde.** — 1° ALDÉHYDES NON ÉTHYLÉNIQUES : le thiocyanate d'iode est sans action sur l'aldéhyde benzoïque.

2° ALDÉHYDES ÉTHYLÉNIQUES : les exemples choisis nous montrent que la fonction aldéhyde, si elle est proche de la double liaison, inhibe partiellement la fixation du SCNI qui devient normale dès qu'elle s'éloigne. Ainsi l'acroléine (obtenue par distillation à 52° du produit commercial) ne fixe que très peu. Le citronellol, où la double liaison est éloignée de la fonction, réagit presque complètement.

L'indice du citral correspond à la fixation normale sur l'une des deux doubles liaisons et à une fixation très incomplète sur la seconde. Effectivement, l'une est éloignée de la fonction, l'autre est en conjugaison avec elle. Pour l'aldéhyde cinnamique la fixation est supérieure à celle observée pour l'acroléine, l'effet de la fonction étant dans une certaine mesure compensé par celui du noyau aromatique.

**C. Fonction cétone.** — 1° CÉTONES SATURÉES : l'acétone, l'acétophénone, les cétones terpéniques (camphre, menthone) ne réagissent pas avec le thiocyanate d'iode. La fonction cétone est donc sans action.

2° CÉTONES ÉTHYLÉNIQUES : l'oxyde de mésityle réagit comme un carbure. La fonction cétone ne s'oppose pas à la fixation du thiocyanate d'iode sur les doubles liaisons ; il en était de même avec le thiocyanogène.

**D. Fonction acide.** — La fonction acide se révèle sans action (nous utilisons l'acide acétique comme solvant). En ce qui concerne les acides non saturés, les remarques énoncées pour les aldéhydes sont valables.

**E. Fonction ester.** — La fonction ester ne retarde pas la fixation du thiocyanate d'iode, totale au bout de 2 heures avec l'acétate de linalyle.

**F. Action sur les dérivés halogénés.** — La fixation est très faible. Le chlore et le brome, proches de la double liaison, s'opposent à la saturation.

## TROISIÈME PARTIE

### RÉACTIONS DE SUBSTITUTION DU THIOCYANATE D'IODE

De même que le thiocyanogène, le thiocyanate d'iode ne limite pas son action à l'addition en série éthylénique. Il est capable de donner des réactions de substitution sur les noyaux aromatiques porteurs de la fonction phénol ou de la fonction amine et sur les noyaux hétérocycliques.

Il est inactif vis-à-vis des carbures aromatiques, tels que le benzène, le toluène, le naphthalène. Nous utilisons d'ailleurs le premier comme solvant.

#### CHAPITRE PREMIER

#### Action du thiocyanate d'iode sur les phénols et sur les naphhtols.

Nous avons fait réagir sur les phénols et les naphhtols le thiocyanate d'iode en solution 2/3 N dans l'acide acétique et dans le benzène. Les résultats obtenus coïncident avec ceux trouvés par Mesnard avec le thiocyanogène.

La réaction est rapide et totale, sauf en ce qui concerne le phénol.

#### Action sur les éthers-oxydes des phénols.

Si l'hydrogène de l'hydroxyle phénolique est substitué par un radical alcoolique, la substitution sur le noyau benzénique devient impossible. Mais si l'éther-oxyde phénolique possède une chaîne latérale éthylénique celle-ci fixe normalement le thiocyanate d'iode.

Tous les résultats sont indiqués dans le tableau de la page suivante.



Phénols	Indices trouvés						Nombre de SCNI disparus pour une molécule	Indice théorique	Indices trouvés dans l'acide acétique
	5 mn	15 mn	30 mn	1 h	4 h	8 h	24 h		
Phénol (F : 43°)	8,9	35,5	64,1	100,3	205,7	218,4	218,4	270,2	398,6
o.Crésol (F : 36°)	74,9	140,9	185,4	215,9	229,8	236,2	236,2	235,1	358,1
m.Crésol (F : 4°)	72,3	134,6	180,9	212	228,6	234,3	234,3	"	"
p.Crésol (F : 36°)	72,5	135,8	182,2	213,9	229,8	235,7	235,7	"	"
Thymol (F : 51°)	127	137,5	156,7	167	169,5		169,5	169,3	254
Pyrocatechol (F : 104°)	226	231,1	236,8	238,1			238,1	230,9	941,7
Resorcinol (F : 118°)	327,6	375,8	407,6	419,1	445,1	453,3	453,3	461,8	934,7
Hydroquinone (F : 170°)	321,9	371,4	399,4	416,4	441,3	450,8	450,8	461,8	927,1
Pyrogallol (F : 132°)	320,3	383,5	405,7	426,7	564,5	609,6	615,3	604,7	1795,6
Phloroglucinol (F : 114°)	304,8	369,6	393,8	408,9	591,8	616,6	624,2		1755,1
Naphtol-1 (F : 94°)	157,4	162,5	173,9	185,4	211,4	341,6	341,6	352,8	525,3
Naphtol-2 (F : 123°)	152,4	157,4	162,5	167,6	172,1		172,3	176,4	258,2
<i>Éther-oxydes des phénols</i>									
Anisol (Eb : 152°)	°	°	°				°	°	
Anéthol (Eb : 235°)	115,5	157,4	171,6					171,6	
Saïrol (F : 11°)	143,8	150,4	156,8					156,8	
Isosafrol (Eb : 253°)	143,5	150,4	156,8					156,8	
Eugénol (Eb : 252°)	141,1	145,7	154,5					154,7	
Isoeugénol (Eb : 261°)	140,9	145,4	154,5					154,7	

## CHAPITRE II

**Action du thiocyanate d'iode sur les amines.**

La fonction amine possédant une action propre sur les halogènes et le thiocyanogène, il était à prévoir que le thiocyanate d'iode réagirait de même sur les amines aliphatiques, tandis qu'il se substituerait sur le noyau des amines aromatiques.

Par suite de la plus grande solubilité des amines dans l'éther, nous avons choisi ce solvant. Les amines étudiées ont donné les résultats suivants :

	Indices trouvés	Nombre de SCNI disparus pour une molécule	Indices théoriques
<i>Amines aliphatiques :</i>			
Benzylamine (Eb : 184°) . . . . .	755,6	3	712,1
Diéthylamine (Eb : 55°) . . . . .	622,3	2	695,8
<i>Amines aromatiques :</i>			
Aniline (Eb : 182°) . . . . .	410,2	1,5	409,6
Diméthylaniline (Eb : 192°) . . . . .	289,5	1,5	314,9
o.Phénylène diamine (F : 102°) . . . . .	619,7	3	705,4
m.Phénylène diamine (F : 63°) . . . . .	604,5	3	"
p.Phénylène diamine (F : 147°) . . . . .	615,5	3	"

*Remarques :*

1° La fonction amine possède donc une action propre vis-à-vis du thiocyanate d'iode, comme vis-à-vis du thiocyanogène.

2° En série aromatique la fonction amine exerce la même influence que l'hydroxyle sur la réactivité du noyau, qui pourra donc là aussi être substitué. Les chiffres obtenus sont inférieurs à ceux trouvés avec le thiocyanogène, dont l'action s'accompagne d'une polymérisation augmentant l'indice apparent.

## CHAPITRE III

**Action sur les carbures hétérocycliques.**

Nous avons étudié l'action du thiocyanate d'iode en solution éthérée 2 N sur les carbures suivants : thiofène, pyrrole, indole, carbazole.

	Indices théoriques pour 2 SCNI fixés	Indices trouvés				
		30 mn	2 h	6 h	10 h	15 h
Thiofène (Eb : 84°) . .	604,5					233,7
Pyrrole (Eb : 131°) . .	758,2	350,5	419,1	565,7	676,5	760,6
Indole (F : 52°) . .	434,18	224,7	248,2	306,7	377,8	433,5
Carbazole (F : 238°) . .	304,2	140,3	166,7	210,1	261,6	302,8

Le pyrrole, l'indole, le carbazole réagissent avec deux molécules de thiocyanate d'iode, ce qui semble correspondre à une double substitution. Ils se comportent de même avec le thiocyanogène. Par contre, le thiofène, totalement inactif vis-à-vis de ce dernier, fixe partiellement le thiocyanate d'iode.

## QUATRIÈME PARTIE

### INTERPRÉTATION DES RÉACTIONS

L'étude des produits d'addition et de substitution dont la description fera l'objet de la cinquième partie montre que :

1° En série éthylénique la saturation d'une double liaison se traduit toujours par la fixation d'un atome d'iode et d'un radical thiocyanogène. Un composé donné ne fournit qu'un seul dérivé ; il n'a jamais été possible de séparer un dérivé thiocyané et un dérivé iodé. Il s'agit donc toujours d'un dérivé thiocyno-iodé.

2° Avec les carbures hétérocycliques et les phénols, il se forme simultanément des dérivés thiocyanés et en moindre quantité des dérivés iodés et, peut-être, pour les polyphénols des dérivés thiocyno-iodés.

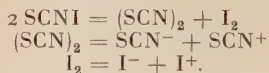
3° les amines aromatiques conduisent uniquement à des dérivés thiocyanés.

Deux interprétations peuvent être admises :

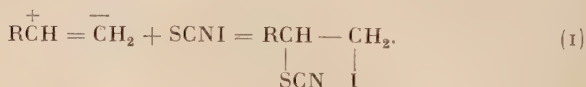
1° ou le thiocyanate d'iode réagit tel quel en s'ionisant :



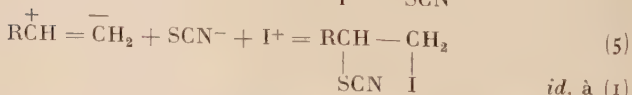
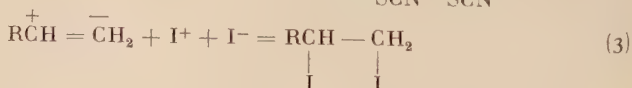
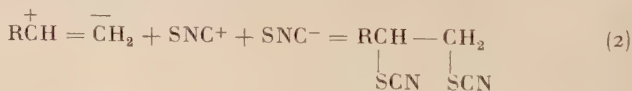
2° ou il se dissocie en ses constituants, dont chacun réagit pour son propre compte :



A. **Série éthylénique.** — 1° Nous aurons dans la première éventualité :



2° Quatre possibilités peuvent être envisagées si le thiocyanogène et l'iode sont les véritables agents réactionnels :



*id.* à (1)

Aux équations (2) et (3) correspondraient des dérivés thiocyanés et des dérivés iodés, ce qui, nous venons de l'indiquer, n'est pas conforme à la réalité. Seules sont à retenir les équations (1), (4) et (5) ; si l'on admet ces deux dernières, la saturation d'une double liaison conduirait à un mélange de deux isomères thiocyno-iodés, dont la séparation ne nous a pas été possible.

Le thiocyanate d'iode se comporte donc différemment du chlorure d'iode, générateur, d'après Brown <sup>(17)</sup>, Maxwell Simpson <sup>(18)</sup>, Bigot <sup>(19)</sup>, Geuther <sup>(20)</sup>, de dérivés chlorés, de dérivés iodés et de dérivés mixtes.

B. **Séries aromatique et hétérocyclique.** — Le thiocyanate d'iode est surtout un agent thiocyanant, de même que le bromure d'iode est un agent bromurant, comme l'a montré Millitzer <sup>(21)</sup>.

<sup>(17)</sup> BROWN, *Ann. Chim. Phys.*, 1855 [3], **45**, 485.

<sup>(18)</sup> MAXWELL SIMPSON, *Proc. Roy. Soc.*, 1862, **41**, 390.

<sup>(19)</sup> BIGOT, *Ann. Chim.*, 1891 [6], **22**, 464.

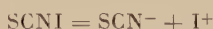
<sup>(20)</sup> GEUTHER, *Lieb. Ann.*, 1862, 123.

<sup>(21)</sup> W. MILLITZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 256.

Si l'action des deux réactifs est comparable pour les phénols, il n'en est pas de même pour l'aniline, que le bromure d'iode transforme en un mélange de *p*.bromo- et de *p*.iodo-aniline, alors que nous n'avons obtenu que de la *p*.thiocyanoaniline.

Quoi qu'il en soit, les deux interprétations précédentes sont encore valables :

a) La dissociation :



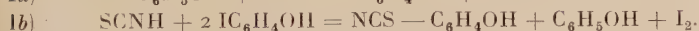
serait en accord avec l'opinion de Pearson et Ross <sup>(22)</sup>, relative à l'action du bromure d'iode sur le phénol. Il se formerait tout d'abord le *p*.iodophénol attendu :



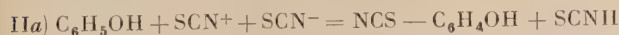
mais l'acide bromhydrique réagirait aussitôt sur le *p*.iodophénol :



Le thiocyanate d'iode donnerait ainsi de la même façon du *p*.iodophénol, que l'acide thiocyanique transformerait partiellement en *p*.thiocyanophénol :



b) L'action séparée du thiocyanogène et de l'iode semble plus probable si l'on se range à l'avis de Bennet et Sharpe <sup>(23)</sup>, qui, se basant sur les vitesses de réaction, estiment que le bromure d'iode est totalement dissocié et qu'il y a simultanément bromuration et ioduration, cette dernière étant beaucoup plus lente. Lambourne et Robertson <sup>(24)</sup> émettent la même opinion ; ils pensent que le bromure d'iode non dissocié catalyse la bromuration, tandis que les deux premiers auteurs attribuent ce rôle à l'iode. Il peut très bien en être de même avec le thiocyanate d'iode, la substitution du thiocyanogène, plus rapide, étant catalysée soit par le thiocyanate d'iode non dissocié, soit par l'iode.



<sup>(22)</sup> D. E. PEARSON et C. J. ROSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2933.

<sup>(23)</sup> BENNET et SHARPE, *J. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1383 ; A. G. SHARPE, *J. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3713.

<sup>(24)</sup> LAMBOURNE et ROBERTSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 1167.



En ce qui concerne l'aniline, ou bien le dérivé iodé est plus sensible à l'action de l'acide thiocyanique que le *p*-iodophénol et la réaction Ia est totale, ou bien l'ioduration IIb n'a pas lieu.

Des mécanismes analogues sont possibles avec les carbures hétérocycliques.

## CINQUIÈME PARTIE

### DESCRIPTION DE QUELQUES DÉRIVÉS D'ADDITION ET DE SUBSTITUTION

Nous avons isolé un certain nombre de composés résultant de l'action du thiocyanate d'iode sur les dérivés éthyléniques, aromatiques et hétérocycliques. Nous les avons étudiés et analysés.

#### CHAPITRE PREMIER

#### Préparation et analyse.

**Préparation des composés.** — Le produit est mis en solution dans le benzène ou l'éther et laissé en contact pendant 24 heures avec une quantité de réactif au thiocyanate d'iode environ double de celle nécessaire. On détruit l'excès de réactif par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium. On décante, sèche rapidement la solution étherée sur du chlorure de calcium fondu. On évapore sous pression réduite à température ordinaire.

**Analyse des composés obtenus.** — **Méthode utilisée.** — Notre choix s'est porté sur une méthode par oxydation au moyen de la microbombe de Parr. Elle présente l'avantage d'être réalisée en vase clos et surtout de permettre la minéralisation simultanée du soufre et de l'iode, les deux dosages étant pratiqués sur une même prise d'essai.

**Technique.** — Nous préparons au moment de l'emploi le mélange suivant : peroxyde de sodium en poudre : 2 g ; nitrate de potassium : 0,2 g ; sucre en poudre fine : 0,05 g.

On pèse directement dans la base de la bombe une quantité de produit à doser qui sera comprise entre 20 et 30 mg (le pourcentage d'iode étant élevé). On pulvérise avec une tête d'épingle. Quand le corps à analyser est liquide, on le mélange avec du carbonate de calcium sec jusqu'à obtention d'une poudre qui n'adhère plus, on chauffe légèrement, laisse refroidir. On ajoute alors peu à peu le mélange oxydant. On homogénéise. On glisse la base de la bombe dans son logement. On place le joint qui doit être très propre. On serre lentement le couvercle ; on porte au-dessus d'une microflamme qui lèche à peine le fond de la bombe. On chauffe 5 minutes après l'explosion. Celle-ci doit se produire 2 à 3 minutes après le début du chauffage. Si elle se produisait trop tôt (30 secondes) ou trop tard (10 minutes), la minéralisation ne serait pas satisfaisante.

On refroidit la bombe. On l'ouvre et reprend le contenu du culot par de l'eau distillée ; on lave le couvercle, la base de la micro-bombe.

On réunit les eaux de lavage à la solution obtenue ci-dessus et on évapore le tout à sec. On reprend par de l'eau distillée, ajoute quelques gouttes d'acide formique jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux ; après refroidissement, on acidifie par l'acide acétique en présence d'une goutte de phtaléine de façon à revenir en milieu légèrement acide ; on traite par l'eau de brome, récemment préparée, chasse le brome en excès en portant à l'ébullition et ajoute quelques gouttes d'acide formique.

On verse dans une fiole de 100 ml et complète à ce volume. Dans ces conditions le soufre est transformé en  $\text{SO}_4^{--}$ , l'iode en  $\text{IO}_3^-$ .

a) DOSAGE DU SOUFRE : sur 50 ml de solution, on détermine le poids de soufre contenu dans le produit à doser et par suite on connaît le pourcentage en thiocyanogène. Le sulfate qui a pris naissance lors de la minéralisation est précipité sous forme de sulfate de baryum par addition d'une solution de chlorure de baryum à l'ébullition suivant la technique classique :

$$1 \text{ g. de sulfate de baryum} = 0,24899 \text{ g. de SCN.}$$

b) DOSAGE DE L'IODE : aux 50 ml restants, on ajoute : 1,5 ml d'acide sulfurique au 1/3 et 1 g d'iodure de potassium cristallisé. On note l'apparition d'iode que l'on titre par le thiosulfate 0,1 N en présence d'empois d'amidon ; soit N ml.

L'iode organique correspond à  $\frac{N}{6} \times 2$  (nous avons opéré sur 50 ml). On déduit le pourcentage d'iode contenu dans le produit à étudier (c'est par cette méthode que nous avons analysé le thiocyanate d'iode décrit dans la première partie).

## CHAPITRE II

## Dérivés d'addition.

Nous avons préparé les dérivés de différents carbures et alcools éthyléniques. Nous avons presque toujours obtenu des huiles incristallisables, visqueuses, brun foncé, se décomposant même par distillation sous pression réduite. Seuls, le cyclohexène et l'alcool allylique cristallisent en aiguilles brunes,  $F = 33^{\circ}$  pour le premier, sublimables sans fondre pour le second.

Les dosages de soufre et d'iode montrent que la molécule contient un SCN pour un I ; comme d'autre part il est impossible d'en séparer par distillation, les dérivés uniquement thiocyanés décrits par Mesnard (*loc. cit.*), il s'agit donc de dérivés thiocyno-iodés.

**Préparation.** — Voici, à titre d'exemple, le mode de préparation du dérivé du styrolène : 3 g de styrolène mis en solution dans 5 ml d'éther sont mis en contact pendant 24 heures avec 90 ml de solution étherée de SCN<sub>I</sub> normale, ce qui représente un excès important. On n'observe aucun dépôt ; on neutralise rapidement l'excès de réactif avec 150 ml de solution de thiosulfate de sodium environ normale. On décante la couche aqueuse et on sèche rapidement la solution étherée sur du chlorure de calcium fondu. On évapore alors sous pression réduite à la température ordinaire. Quand tout le solvant est éliminé il reste 8,10 g d'un liquide huileux, brun foncé, sans odeur d'iode, mais présentant l'odeur piquante des dérivés thiocyanés. Les dérivés du limonène et du terpinolène sont doués d'une odeur aromatique.

Nos résultats sont consignés dans le tableau de la page suivante.

Quelques commentaires s'imposent :

1° Avec le diallyle et le limonène il s'agit de composés à la fois diiodés et dithiocyanés, tandis que le terpinolène se comporte comme un carbure monoéthylénique, ce qui concorde avec l'indice trouvé. C'est peut-être la raison pour laquelle l'huile obtenue à partir du limonène, solide à  $15^{\circ}$ , est plus visqueuse que celle préparée à partir du terpinolène.

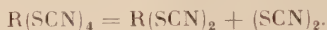
2° Le cyclopentadiène a été préparé à partir de son dimère par chauffage avec de l'acide sulfurique concentré (50 ml de carbure pour 2 gouttes d'acide) pendant 2 heures et distillation lente. On recueille la portion qui passe à  $+ 4^{\circ}$ . On purifie par distillations successives. Le carbure obtenu doit être utilisé aussitôt sa préparation, car il se polymérise rapidement.



3° L'isoprène, le cyclopentadiène, l' $\alpha$ -phellandrène conduisent tous les trois à une huile incristallisable. L'analyse montre que nous obtenons des dérivés monothiocyanés et monoiodés. Nous savons que, si une solution de thiocyanate d'iode 2/3 N n'est capable de saturer qu'une double liaison, une solution 2 N conduit, d'après l'indice, à une saturation totale. Or, pour la préparation des dérivés d'addition, nous avons utilisé une solution 2 N. Il faut donc supposer que le produit saturé est instable et libère une molécule de SCNI :



Il en est d'ailleurs de même avec le thiocyanogène :



### CHAPITRE III

## Dérivés de substitution des phénols et des naphthols.

Nous avons obtenu des composés cristallisés thiocyanés et iodés dont la nature sera décrite au fur et à mesure de cette étude.

**Monophénols. — Préparation.** — Nous prendrons comme exemple le phénol ordinaire.

On fait réagir un excès de réactif en solution étherée sur 3 g de phénol que l'on a dissous dans l'éther anhydre. Au bout de 24 heures, on neutralise l'excès de thiocyanate d'iode par une solution de thiosulfate de sodium. On décante la couche aqueuse, sèche rapidement la couche étherée sur chlorure de calcium fondu, on élimine le solvant par distillation sous pression réduite à la température ordinaire. On recueille 2,90 g de cristaux légèrement colorés en jaune que l'on purifie par dissolution dans l'éther, filtration et nouvelle distillation. L'analyse donne les résultats suivants :

S p. 100 : tr. : 18,6 ; calc. : 21,10 pour le thiocyanophénol.

I p. 100 : tr. : 6 ; calc. : 57,7 pour l'iodophénol.

Nous avons donc un mélange de thiocyanophénol en quantité importante et d'iodophénol. Pour les séparer, nous avons soumis les cristaux à l'action de l'eau bouillante. Après filtration on obtient un liquide légèrement coloré en jaune qui laisse déposer par refroidissement 2 g de cristaux à peine colorés. Après plusieurs dissolutions et cristallisations nous obtenons des cristaux blancs, F : 53°-54°. L'analyse confirme que nous avons un thiocyanophénol déjà décrit



par Kaufmann, puis par Mesnard : S p. 100 : tr. : 20,85 ; calc. : 21,10.

Sur le filtre il reste une huile jaune-orangé soluble dans l'éther que nous n'avons pu faire cristalliser. Le taux en iode augmente avec le nombre de traitements par l'eau chaude et filtrations, mais nous n'avons pu séparer l'iodophénol pur.

**Crésols.** — Nous obtenons un mélange comme précédemment, dont on sépare le dérivé thiocyané par dissolution dans l'eau bouillante.

a) *o*.CRÉSOL : 3 g conduisent à 1,80 g de dérivé thiocyané. Ce sont des aiguilles blanches, F : 61°.

*Anal.* : S p. 100 : tr. : 19,15 ; calc. : 19,40.

b) *m*.CRÉSOL : 3 g fournissent 1,70 g de dérivé thiocyané, sous forme d'aiguilles blanches, F : 66° ; S p. 100 : tr. : 19,1.

Les points de fusion correspondent respectivement aux :

Thiocyano-1 hydroxy-4 méthyl-5 benzène  $C_6H_3(OH)^4_4(SCN)^1$  et au thiocyano-1 hydroxy-4 méthyl-6 benzène  $(CH_3)^6C_6H_3(OH)^2(SCN)^1$ .

c) *p*.CRÉSOL : on obtient 1,8 g de liquide légèrement jaune. S p. 100 : 19,18 pour 3 g de phénol. C'est le thiocyano-1 hydroxy-2 méthyl-5 benzène :  $(CH_3)^5C_6H_3(OH)^2(SCN)^1$ .

**Thymol.** — Le thymol présente un cas particulier. 6 g de thymol permettent d'obtenir d'abondants cristaux jaunes, peu solubles dans l'eau bouillante mais très solubles dans l'alcool, l'éther. Pour les purifier, on les dissout dans l'alcool, ajoute de l'eau ; le titre de l'alcool s'abaissant, le dérivé formé précipite. On filtre, dissout dans l'éther. On évapore le solvant, on obtient des paillettes jaunes F = 95°.

I p. 100 : tr. : 21,5 ; calc. pour 1/2 I : 22,1.

S p. 100 : tr. : 8,2 ; calc. pour 1/2 SCN : 7,69.

Tout se passe donc comme si deux molécules de thymol avaient fixé un iode et un SCN :  $[(CH_3)^6(C_3H_7)^3C_6H_2(OH)^4]_2(SCN)I$ .

Nous ne sommes pas parvenus à fractionner les cristaux obtenus qui ne semblent pas contenir le thiocyanothymol, qui, lui, est soluble dans l'eau chaude. Peut-être s'agit-il d'une combinaison du genre aristol, où l'iode serait remplacé sur un noyau par SCN.

**Diphénols.** — Conformément aux indices, le pyrocatéchol donne un dérivé monoiodé, le résorcinol et l'hydroquinone conduisent à un dérivé disubstitué.

**Pyrocatéchol.** — On obtient une masse rouge, qui est soumise à l'action de l'eau bouillante : une partie se dissout et, par refroidissement, laisse déposer de fines aiguilles jaune-orangé, insolubles dans l'éther. Après purification on recueille des aiguilles jaunes : 3 g de diphénol conduisent à 1,30 g de thiocyno-1 dihydroxy-3-4 benzène :  $C_6H_3(OH)^{3-4}(SCN)^1$ .

L'autre partie insoluble reste sur le filtre. Elle est soluble dans l'éther. Malgré plusieurs épuisements à l'eau bouillante cette fraction qui correspond au dérivé iodé  $C_6H_3(OH)I$  est toujours accompagné de dérivé thiocyané. L'analyse du produit substitué non purifié ( $F \approx 140^\circ$ ) donne : S p. 100 : tr. : 12 ; calc. : 19. 1 p. 100 : tr. : 16,3 ; calc. : 53,3. Nous aurions donc deux parties de dérivé thiocyané pour une partie de dérivé iodé. Après purification, le dérivé thiocyané,  $F : 143^\circ$ , ne contenant pas d'iode donnait S p. 100 : tr. : 18,3.

**Résorcinol.** — 3 g de phénol ont donné 2,5 g de cristaux jaune rougeâtre, insolubles dans l'eau bouillante, mais solubles dans l'alcool et l'éther. Ils se décomposent avant de fondre. Nous n'avons pu séparer, ni dérivé thiocyané, ni dérivé iodé. Il est possible qu'une partie du résorcinol soit substitué simultanément par le thiocyanogène et par l'iode. Nous pouvons avoir les dérivés du dihydroxy-1-3 benzène : dithiocyno-4-6 :  $C_6H_2(OH)_2^{1-3}(SCN)_2^{4-6}$ , diiodo-4-6 :  $C_6H_2(OH)_2I_2$ , thiocyno-4 ou 6 iodo-4 ou 6 :  $C_6H_2(OH)_2(SCN)I$ .

I p. 100 : tr. 14 ; calc. pour un I : 70 ; pour I + SCN : 43,2.

S p. 100 : tr. : 24,8 ; calc. pour un SCN : 28,4 ; pour I + SCN : 10,8.

**Hydroquinone.** — Les cristaux jaune-orangé présentent les mêmes caractéristiques que les précédents et sont impossibles à fractionner. On peut envisager divers dérivés du dihydroxy-1-4 benzène : dithiocyno-2-3  $C_6H_2(OH)_2^{1-4}(SCN)_2^{2-3}$  et diiodo  $C_6H_2(OH)_2^{1-4}I_2^{3-6}$  et thio-cyano-iodo-2-3  $C_6H_2(OH)_2^{1-4}(SCN)I^{2-3}$ .

I p. 100 : tr. : 11,2 ; calc. pour un I : 70 ; pour I + SCN : 43,2.

S p. 100 : tr. : 25,2 ; calc. pour un SCN : 28,4 ; pour un I + SCN : 10,8.

**Triphénols.** — **Pyrogallol.** 3 g de pyrogallol conduisent à 2,8 g d'aiguilles brun rougeâtre, solubles dans l'éther et l'alcool, insolubles dans l'eau bouillante, se décomposant avant de fondre. Le trihydroxy-1-2-3 benzène peut donner naissance aux isomères tri-thiocyano  $C_6(OH)_3^{1-2-3}(SCN)_3^{4-5-6}$  ou triiodo-4-5-6  $C_6(OH)_3(I)_3^{4-5-6}$  et aux dérivés dithiocyano-iodés  $C_6(OH)_3(SCN)_2I$  et thiocyano-diiodés  $C_6(OH)_3(SCN)I_2$ .

S p. 100 : tr. : 25,3 ; I p. 100 : tr. : 16,2.

<sup>ou</sup> S p. 100 : calc. pour 3 SCN : 32 ; pour 2 SCN + I : 17,1 ; pour SCN + 2 I : 7,111.

I p. 100 : calc. pour 3 I : 75 ; pour 2 I + SCN : 58,1 ; pour I + 2 SCN : 34,6.

**Phloroglucinol.** — 3 g de triphénol fournissent 3,2 g d'aiguilles rouge foncé, se décomposant avant de fondre. Nous pouvons avoir différents dérivés du trihydroxy-1-3-5 benzène : trithiocyano-2-4-6  $C_6(OH)_3(SCN)_3$  dithiocyano-2-6 iodo-4  $C_6(OH)_3(SCN)_2I$ , thiocyano-2 diiodo-4-6  $C_6(OH)_3(SCN)I_2$ . Les pourcentages calculés étant les mêmes que pour le pyrogallol :

S p. 100 : tr. : 26; I p. 100 : tr. : 14,6.

Ainsi pour les phénols, le nombre des substitutions est égal à celui des hydroxyles contenus dans la molécule, ce qui confirme la composition des dérivés obtenus.

**Naphtols.** — **Naphtol-1.** — D'après l'indice, deux molécules de thiocyanate d'iode réagissent sur le naphtol-1. On obtient des cristaux rougeâtres, qui, soumis à l'eau bouillante, ont conduit à :

a) Une phase soluble dans l'eau chaude, qui, à froid, laisse déposer des aiguilles jaunes, F : 115°. L'analyse montre l'absence d'iode :

S p. 100 : tr. 24,3; calc. : 24,8 (pour 2 SCN)

c'est le dithiocyano-2-4 hydroxy-1 naphtalène :  $C_{10}H_5(OH)^1(SCN)_2^{2-1}$ .

b) Une phase insoluble, colorée en rouge brun, soluble dans l'alcool, l'éther. Malgré plusieurs épuisements par l'eau bouillante, l'analyse montre que nous ne pouvons obtenir le dérivé iodé pur. Le poids d'iode trouvé conduit à supposer la formation d'un dérivé thiocyaniodé :  $C_{10}H_5(OH)(SCN)I$ .

I p. 100 : tr. : 35,3; calc. pour un I et un SCN : 38,5.

S p. 100 : tr. : 9,88; calc. pour un I et un SCN : 9,7.

**Naphtol-2.** — Les indices trouvés montrent qu'on obtient un dérivé monosubstitué ; en effet, la position para n'étant pas libre, il ne peut y avoir qu'une substitution. C'est aussi ce qui se passe en présence d'halogènes ou de thiocyanogène.

On obtient des cristaux jaune-orangé. Traités par l'eau bouillante, ils ont permis de séparer :

a) Une phase soluble qui, à froid, laisse déposer des aiguilles jaunes ; F : 75°, c'est le thiocyano-1 hydroxy-2 naphtalène  $C_{10}H_5(OH)(SCN)$ .

S p. 100 : tr. : 15,67; calc. : 15,92.

b) Une phase insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, qui après évaporation laisse place à des aiguilles orangées, F : 58°.

I p. 100 : tr. 24,8; calc. pour un dérivé monoiodé : 46,8,

mais ce composé contient un soufre, il y aurait peut-être association moléculaire entre le dérivé iodé et le dérivé thiocyané.

S p. 100 : tr. : 16,8 ; calc. pour une molécule de dérivé iodé et une molécule de dérivé thiocyané : 15,96 :  $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})_2(\text{SCN})\text{I}]$ .

En résumé, les naphthols permettent d'obtenir un dérivé thiocyané et un dérivé iodé. Le naphтол-1 donnerait un dérivé dithiocyané et un dérivé mixte, le naphтол-2 un dérivé monothiocyané et un mélange de dérivés monoiodé et monothiocyané. L'isolement et la purification de ces différentes fractions sont difficiles à réaliser.

## CHAPITRE IV

### Dérivés des amines.

Nous avons étudié des dérivés provenant de l'action du thiocyanate d'iode en série aliphatique, c'est-à-dire sur la fonction amine seulement, et en série aromatique, c'est-à-dire à la fois sur la fonction aminée et sur le noyau.

**A. Amines aliphatiques.** — 1° **Benzylamine** :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ . — On met en présence un excès de réactif en solution éthérée et 3 g de benzylamine que l'on dissout dans de l'éther anhydre. Au bout de 24 heures on recueille par filtration un précipité rouge, F : 85°. Il est soluble dans l'eau ; mis en présence d'une solution de chlorure ferrique, il donne une coloration rouge caractéristique de l'ion thiocyanate. Il s'agit donc du thiocyanate de benzylamine.

La solution éthérée surnageante est agitée avec une solution de thiosulfate de sodium qui neutralise l'excès de réactif ; le solvant est évaporé sous pression réduite. Il reste un composé amorphe, insoluble dans l'eau, F : 104°, lui aussi rigoureusement dépourvu d'iode et contenant deux SCN dans sa molécule, analogue à la benzyldithiocyanamide,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{SCN})_2$ .

Iode p. 100 : tr. 0.

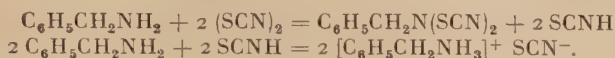
S p. 100 : tr. : 28,08 ; calc. : 28,95.

2° **Diéthylamine**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ . — Nous opérons comme précédemment, les résultats sont les mêmes ; le précipité soluble dans l'eau représente le thiocyanate de diéthylamine, la fraction soluble dans l'éther correspond à la diéthylthio-cyanamine,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSCN}$ .

I p. 100 : tr. : 0.

S p. 100 : tr. 24,19 ; calc. : 24,6.

La formation de ces composés résulterait des réactions suivantes :



L'indice de thiocyanate d'iode montre qu'il y a superposition des deux réactions. L'iode n'entre pas en réaction. D'ailleurs, dès que l'on ajoute à l'amine la solution de thiocyanate d'iode violacée, la teinte passe au brun foncé, qui est celle de l'iode en solution dans l'éther. Tout s'est passé comme si seul le thiocyanogène agissait. Il est intéressant de noter que les indices trouvés avec le thiocyanate d'iode sont beaucoup moins élevés qu'avec le thiocyanogène. En effet, la formation de thiocyanamines à partir de ce réactif seul s'accompagne d'une polymérisation importante, qui semble évitée avec le thiocyanate d'iode. C'est une nouvelle preuve du rôle stabilisateur de l'iode vis-à-vis du thiocyanogène.

**B. Amines aromatiques.** — Le thiocyanate d'iode se substitue sur le noyau des amines aromatiques comme sur celui des phénols. Nous n'avons pu étudier correctement que les trois phénylène-diamines isomères, l'aniline ne nous ayant fourni qu'un mélange mal défini, sans iode, présentant les réactions de l'ion  $\text{SCN}^-$ .

**o.phénylène diamine.** — 3 g d'amine en solution dans l'éther sont mis en présence d'un excès important de réactif préparé avec le même solvant. Au bout de quelques heures, on obtient un précipité noirâtre abondant que l'on soumet à l'action de l'eau bouillante :

a) La phase insoluble est constituée de petits cristaux bruns, solubles dans l'alcool à l'ébullition. Ils se décomposent avant de fondre, et ne donnent pas la réaction de l'ion thiocyanate. L'analyse montre l'absence d'iode. Une molécule contient deux atomes de soufre.

S p. 100 : tr. : 28,35 ; calc. : 28,82.

Ce corps, qui serait le dérivé de l'o.phénylène diamine, est semblable à celui obtenu par Mesnard avec le thiocyanogène, c'est-à-dire le dithiocyano-1-2 diamino-4-5 benzène :  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_{2-4-5}(\text{SCN})_2^{1-2}$ .

b) La phase soluble dans l'eau donne la réaction de l'ion thiocyanate. Par concentration on obtient des cristaux rouges qui se décomposent avant de fondre. Traités par une solution d'hydroxyde de potassium, ils donnent des cristaux identiques aux précédents. C'est donc le thiocyanate de dithiocyano o.phénylène-diamine.

**m.phénylène diamine.** — On obtient un précipité qui se dépose et une huile brun foncé qui se rassemble en surface.



Le précipité recueilli sur le filtre est dissous dans l'alcool à chaud. Par évaporation on obtient des cristaux jaunes, F : 199°, insolubles dans l'eau, même à l'ébullition. Il s'agit de la dithiocyano *m*.phénylène-diamine :  $C_6H_2(NH_2)_2^{4-6}(SCN)_2^{1-3}$ .

S p. 100 : tr. : 28,11.

Le composé huileux recueilli en surface est soluble dans l'alcool à chaud. Par évaporation on obtient des cristaux bruns solubles dans l'eau bouillante, F : 11° ; ils donnent la réaction des thiocyanates. C'est donc le thiocyanate de dithiocyano *m*.phénylène-diamine,

*p*.phénylène diamine. — On obtient un précipité brun que l'on traite par l'alcool bouillant, ce qui permet de séparer :

— une fraction insoluble : ce sont des cristaux rouges, insolubles dans l'eau bouillante, se décomposant avant de fondre. C'est le dithiocyano *p*.phénylène-diamine :  $C_6H_2(NH_2)_2^{3-6}(SCN)_2^{1-2}$ .

S p. 100 : 28,31 ;

— une fraction soluble qui présente la réaction de l'ion thiocyanate. Par évaporation, on recueille des cristaux rouges, F : 186°, de thiocyanate de dithiocyano *p*.phénylène-diamine. Par action de la potasse aqueuse à 50 p. 100, on obtient le dérivé dithiocyané identique à celui qui constitue la phase insoluble.

Les trois isomères de la phénylène-diamine conduisent chacun à un dérivé disubstitué. Des trois diphéols correspondant au benzène, deux seulement se comportent ainsi ; pour le pyrocatechol, il n'existe qu'un dérivé monothiocyané.

De plus les 3 phénylène-diamines conduisent à un mélange du dérivé dithiocyané et de son thiocyanate, ce qui serait en faveur du mécanisme de substitution proposé par Bennet et Sharpe, par Lambourne et Robertson, dont nous avons parlé page 503, et donc en faveur de l'absence de la réaction d'ioduration IIb.

Comme nous l'avons déjà remarqué, pour les diamines comme pour les monoamines, il ne se forme aucun dérivé iodé ; nous n'avons jamais décelé d'iode dans les produits de réaction, alors que les diphéols réagissent partiellement avec celui-ci. Tout se passe comme si l'on avait soumis l'amine à l'action du thiocyanogène seul. Cependant les indices trouvés avec ce dernier sont, nous l'avons vu, plus élevés que ceux donnés par le thiocyanate d'iode.

## CHAPITRE V

### Dérivés des carbures hétérocycliques.

Nous avons isolé les dérivés du pyrrole, de l'indole et du carbazole qui, d'après les indices, résultent d'une double substitution.

**Pyrrole.** — 3 g de pyrrole purifié par distillation laissent déposer un précipité brun qui, dissous dans l'eau bouillante, abandonne par refroidissement 4,8 g d'aiguilles jaune pâle, F : 82°, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'éther et l'alcool ;

I p. 100 : tr. : 5,16 ; calc. pour SCNI :  $(C_4H_3N(SCN)I)$  : 50,4.

S p. 100 : tr. : 34,2 ; calc. pour SCNI : 12,5 ; calc. pour  $(SCN)_2$  :  $(C_4H_3N(SCN)_2)$  : 34,5.

**Indole.** — A partir de 3 g d'indole, il se dépose au bout de quelques heures un abondant précipité brun, que l'on purifie par dissolution dans l'eau chaude ; par refroidissement on obtient 3,4 g d'aiguilles légèrement jaunes, F : 45°.

I p. 100 : tr. : 4,4 ; calc. pour SCNI :  $(C_8H_5N(SCN)I)$  : 42.

S p. 100 : tr. : 26,9 ; calc. pour SCNI : 10,6 ; pour  $(SCN)_2$  :  $(C_8H_5N(SCN)_2)$  : 27,6.

**Carbazole.** — 3 g de carbazole fournissent une masse jaune brun qui, dissoute dans l'alcool à chaud, ne précipite pas par refroidissement. Par contre, l'addition d'eau insolubilise 4 g d'aiguilles blanches, solubles dans l'alcool à chaud ; par refroidissement dans la glace on recueille des aiguilles blanches légèrement teintées de jaune. Elles sont insolubles dans l'eau chaude, F : 107°.

I p. 100 : tr. : 3,43 ; calc. pour SCNI :  $(C_{12}H_7N(SCN)I)$  : 36,2.

S p. 100 : tr. : 22,2 ; calc. pour SCNI : 8,1 ; pour  $(SCN)_2$  :  $(C_{12}H_7N(SCN)_2)$  : 22,7.

Nous sommes donc en présence d'un mélange de dérivés dithiocyanés, diiodés, et peut-être monothio-cyano-monoiodés. Mais nous ne sommes par parvenus à les séparer. Les points de fusion sont

d'ailleurs en accord avec l'existence d'un mélange ; ils sont nettement inférieurs à ceux des dérivés dithiocyanés décrits par Mesnard.

	Dérivés obtenus avec SCNI	Dérivés dithiocyanés
Pyrrole . . . . .	82°	103°-104°
Indole . . . . .	45°	61°
Carbazole . . . . .	107°	187°

Le thiocyanate d'iode réagit donc sur les carbures hétérocycliques surtout par son thiocyanogène, qui, comme l'a montré Mesnard, se substitue deux fois. Il est cependant à l'origine, mais à un degré moindre de l'ioduration du noyau.

## CONCLUSION

1° Nous avons isolé et décrit un nouveau composé, le thiocyanate d'iode, analogue aux halogénures d'iode et en particulier au bromure, dissocié partiellement en thiocyanogène et en iode. Il donne lieu, en solution, à des réactions d'addition en série éthylénique, de substitution en séries aromatique et hétérocyclique. Elles s'expliquent aussi bien par l'ionisation de la molécule que par celle des produits de sa dissociation.

2° Les carbures monoéthyléniques acycliques et cycliques, les carbures diéthyléniques non conjugués fixent normalement le thiocyanate d'iode. Les diènes conjugués conduisent eux aussi à une fixation totale, mais on ne peut isoler qu'un dérivé thiocyaniodé monoéthylénique.

3° Comme pour le thiocyanogène, alors que les fonctions alcool et ester n'influent pas sur la fixation du thiocyanate d'iode, la fonction cétone la ralentit, la fonction aldéhyde et acide l'inhibent partiellement, lorsqu'elles sont proches de la double liaison ; la présence d'un halogène au voisinage de cette dernière exerce une action similaire.

4° Le thiocyanate d'iode ne réagit pas sur les carbures aromatiques mais la présence d'une fonction phénol ou d'une fonction amine rend possible la fixation sur le noyau d'autant plus importante que les hydroxyles et les  $\text{NH}_2$  sont plus nombreux. Avec les phénols il se forme un mélange de dérivés thiocyanés et de dérivés iodés, les premiers étant de beaucoup en plus grande proportion.

La substitution de l'hydrogène de l'hydroxyle phénolique rend

impossible la substitution, mais si l'éther-oxyde comporte une chaîne latérale éthylénique, celle-ci fixe normalement le thiocyanate d'iode.

Les amines aromatiques donnent seulement des dérivés thiocyanés.

5° En série aliphatique, les hydrogènes de la fonction amine sont substituables par SCN ; il se forme des dithiocyanoamines avec les amines primaires, des monothiocyanoamines avec les amines secondaires.

6° Les carbures hétérocycliques donnent en majeure partie des dérivés de substitution thiocyanés, accompagnés d'une faible proportion de dérivés iodés.

7° Dans le domaine analytique, le thiocyanate d'iode permet la détermination aisée de la non-saturation. Il présente sur le réactif au thiocyanogène, spontanément polymérisable, l'avantage d'être beaucoup plus stable et de se conserver bien plus longtemps. La vitesse de réaction est toujours bien supérieure, qu'il s'agisse d'addition ou de substitution.

Le réactif se prête au dosage d'un mélange de carbures monoéthyléniques, diéthyléniques non conjugués, diéthyléniques conjugués, par mise en jeu de différentes concentrations en thiocyanate d'iode et par variation du temps de contact.

(Laboratoire de Chimie  
du Professeur MESNARD à la Faculté de Médecine  
et de Pharmacie de Bordeaux).

Imprimé avec les *Annales de Chimie*.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1961, 2<sup>e</sup> TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3629, MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS, PARIS  
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 4273. — 7-1961.





# ÉTUDE DES HYDRURES D'ALCOYLGERMANIUM (\*)

Par JACQUES SATGÉ

## INTRODUCTION

Si la liaison Ge — C dans les composés alcoylés du germanium est remarquablement solide en comparaison de la liaison Sn — C dans les composés organostanniques, par contre, la labilité de la liaison Ge-H dans les hydrures d'alcoylgermanium  $R_3GeH$ ,  $R_2GeH_2$ ,  $RGeH_3$  est amplement démontrée dans différents types de réactions que nous allons exposer ici.

Vingt nouveaux hydrures d'alcoylgermanium des trois types, réactifs de base de nos recherches, ont été isolés au laboratoire.

Leurs synthèses, leurs principales propriétés physiques et leurs spectres infra-rouges sont décrits dans la première partie de ce travail <sup>(1)</sup>.

Nos premières recherches furent principalement consacrées à la synthèse de germanes fonctionnellement substitués. Nous avons observé que les hydrures d'alcoylgermanium comme les dérivés isologues du silicium et de l'étain présentaient une grande réactivité vis-à-vis des liaisons insaturées carbone-carbone et se condensaient très facilement avec les dérivés oléfiniques et acétyléniques. L'addition à des alcènes et des alcyne fonctionnellement substitués a permis d'introduire divers groupements fonctionnels dans les molécules organogermaniques <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup>.

La condensation des hydrures d'alcoylgermanium avec les diazo-dérivés a permis de greffer certains groupements fonctionnels en position  $\alpha$  par rapport à l'atome de germanium <sup>(2)</sup>.

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le novembre 1961 devant la Commission d'examen.

(1) J. SATGÉ, R. MATHIS-NOËL et M. LESBRE, *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **249**, 131.

(2) M. LESBRE et J. SATGÉ, *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **247**, 471.

(3) M. LESBRE et J. SATGÉ, *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 2220.

L'ensemble de ces réactions d'addition et de condensation fait l'objet de la deuxième partie de notre travail.

Dans un troisième chapitre est décrit un nouveau mode de synthèse de la liaison Ge — C par action des organo-magnésiens actifs tels que le chlorure d'allylmagnésium et le chlorure de benzylmagnésium sur les hydrures d'alcoylgermanium.

Enfin un dernier chapitre est consacré à la réactivité de la liaison Ge — H dans les réactions avec divers composés minéraux et organiques, comme les échanges hydrogène-halogène, où le pouvoir réducteur des hydrures d'alcoylgermanium est particulièrement mis en évidence <sup>(4)</sup>.

Des réactions de clivage partiel sur les dihydrures nous ont permis d'isoler de nouveaux halogéno-hydrures d'alcoylgermanium du type  $R_2GeHX$ .

Dans toutes nos réactions, nous avons observé une réactivité croissante de la liaison Ge — H, quand on passe des mono- aux di- et aux trihydrures d'alcoylgermanium.

Il est à noter que la valeur de l'électronégativité attribuée à l'élément germanium diffère considérablement suivant les auteurs comme il ressort du tableau ci-dessous :

Élément	Pauling <sup>(5)</sup>	Sanderson <sup>(6)</sup>	Allred et Rochow <sup>(7)</sup>	Fineman et Daignault <sup>(8)</sup>
C . . . . .	2,5	2,47	2,60	2,57
Si. . . . .	1,8	1,74	1,90	1,90
Ge. . . . .	1,7	2,31	2,00	2,02
Sn. . . . .	1,7	2,02	1,93	—

Si l'on admet les chiffres les plus récents qui découlent de l'étude par résonance magnétique nucléaire des composés organiques tétravalents du groupe IV (Allred et Rochow), du calcul des électronégativités de Fineman et Daignault à partir de l'équation modifiée de Pauling, la haute électronégativité du germanium conférerait à la liaison Ge — H un caractère ionique moins accentué que celui des liaisons Si — H et Sn — H.

(\*) M. LESBRE et J. SATGÉ, *C. R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 1976.

(5) L. PAULING, *The nature of the chemical Bond*, Cornell. Univ. Press Ithaca, N. Y., 1948, 64.

(6) R. T. SANDERSON, *J. Chem. phys.*, 1955, **23**, 2467.

(7) A. L. ALLRED et E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1958, **5**, 269.

(8) M. A. FINEMAN et R. DAIGNAULT, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1959, **10**, 205.

Ceci expliquerait de nombreuses anomalies que nous avons constatées dans le comportement chimique des alcoylgermanes hydrogénés et notamment une réactivité assez faible comparée à celle des silanes et stannanes isologues vis-à-vis de certains réactifs polaires en milieu aqueux, mais comme d'autre part les énergies de liaison Si — H, Ge — H et Sn — H décroissent dans cet ordre on conçoit que les alcoylgermanes se placent au point de vue de leur réactivité générale entre les alcoylsilanes et les alcoylstannanes.

Mais en tout état de cause, la chimie du germanium nous paraît très différente de la chimie de l'étain, élément à caractère métallique.

### Nomenclature des composés organiques du germanium.

On ne trouve pas malheureusement dans la littérature de nomenclature officielle pour les dérivés organiques du germanium.

Dans sa revue des composés organogermaniques parue en 1951, Johnson <sup>(\*)</sup> applique exactement les règles de nomenclature en vigueur pour les dérivés du silicium en remplaçant l'appellation silane par le mot germane.

Il nous paraît plus logique de réserver le terme « germane » d'une part aux composés dérivant du germane simple  $\text{GeH}_4$  qui renferment un ou plusieurs atomes d'hydrogène, tels que :

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$  : triéthylgermane (appelé aussi triéthylgermanium hydride dans la littérature anglosaxonne) ;

$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{GeH}_2$  : méthyléthylgermane (méthyléthylgermanium dihydride) ;

$\text{CH}_3\text{GeH}_3$  : méthylgermane ;

et d'autre part aux composés renfermant la liaison Ge — Ge comme :

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge} - \text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  : hexaéthyldigermane.

Pour nos composés de base, on les divise en trois groupes :

Monoalcoylgermanes :  $\text{RGeH}_3$ .

Dialcoylgermanes :  $\text{R}_2\text{GeH}_2$ .

Tri Alcoylgermanes :  $\text{R}_3\text{GeH}$ .

Par contre, pour les molécules non hydrogénées qui ne renferment qu'un atome de germanium, nous utilisons la terminologie classique  $(\text{CH}_3)_4\text{Ge}$  tétraméthylgermanium,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCl}$  chlorure de triéthylgermanium.

Quant aux dérivés fonctionnellement substitués du germanium,

(\*) O. H. JOHNSON, *Chem. Rev.*, 1951, 48, 259.

on peut évidemment adopter deux terminologies suivant qu'on les considère comme des composés organiques fonctionnels dérivant de composés organogermaniques, soit comme des composés organogermaniques dérivant de composés organiques fonctionnels.

Ainsi le composé  $(C_2H_5)_3GeCH_2CH_2CN$  sera dénommé aussi bien triéthyl (cyano-2 éthyl) germanium que triéthylgermyl-1 cyano-2 éthane.

En appliquant notre règle donnée plus haut, le composé  $(C_4H_9)_2Ge-CH_2CH_2COCH_3$  devra s'appeler le dibutyl (cét-3 butyl)



germane.

Pour des structures complexes, on adoptera la terminologie la mieux adaptée et la plus simple. Ainsi :

$(CH_3)_2-C-CH=C-C(OH)-(CH_3)_2$  sera le diméthyl-2,5 triéthyl-  
 $\begin{array}{c} | \qquad \qquad | \\ OH \qquad \qquad Ge(C_2H_5)_3 \end{array}$  germyl-4 hexène-3 diol-2,5.

$(C_3H_7)_2Ge-CH-CH_2CHO$  : dipropylgermanyl-3 butanal-1.  
 $\begin{array}{c} | \qquad | \\ H \qquad CH_3 \end{array}$

$(C_2H_5)_2Ge-CH_2CH_2COOH$  : diéthylgermanyl-3 propanoïque.  
 $\begin{array}{c} | \\ H \end{array}$

## CHAPITRE PREMIER

### Synthèses des hydrures d'alcoylgermanium.

#### I. — Préparations des halogénures d'alcoylgermanium.

a) Monohalogénures  $R_3GeX$ . — Les tétraalcoylgermaniums symétriques sont clivés très facilement par le brome ou l'iode en présence respectivement de bromure ou d'iodure d'aluminium comme catalyseur <sup>(10)</sup> <sup>(11)</sup>.

Pour le bromure de triméthylgermanium nous avons préféré, vu la volatilité du tétraméthylgermanium  $E_{760}$  : 43,5, opérer de façon indirecte. Nous avons fait réagir en tube scellé à 300°, 30,6 g de  $GeCl_4$  (0,143 mole) avec 13,6 g de  $(C_6H_5)_4Ge$  (0,0357 mole) <sup>(12)</sup>.



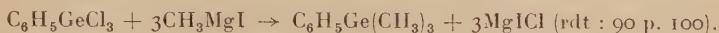
<sup>(10)</sup> M. LESBRE et P. MAZEROLLES, *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 1708.

<sup>(11)</sup> P. MAZEROLLES, *Thèse Toulouse*, 1959.

<sup>(12)</sup> R. SCHWARZ et E. SCHMEISSER, *Ber.*, 1936, **69**, 579.

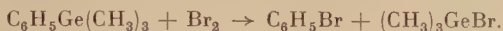
27 g de  $C_6H_5GeCl_3$ .  $E_{10}$  : 102. Cl p. 100 : Calc. : 41,58. Tr. : 41,2 sont obtenus. Rdt : 76 p. 100.

Sur ce trichlorure nous avons fait réagir  $CH_3MgI$  en grand excès.



$C_6H_5Ge(CH_3)_3$ .  $E_{760}$  : 182 (<sup>13</sup>) a été clivé par le brome (en solution dans le bromure d'éthyle, en quantité strictement équimoléculaire).

C'est la liaison Ge — Noyau qui est clivée :



Nous obtenons finalement 14 g de  $(CH_3)_3GeBr$ .  $E_{760}$  : 113°-114° ;  $n_D^{20}$  : 1,4713 ;  $d_4^{20}$  : 1,542 dont les constantes sont sensiblement identiques à celles de la littérature (<sup>14</sup>).

$(i-C_3H_7)_3GeCl$  a été préparé suivant Anderson (<sup>15</sup>).

Les chlorures de trihexyl-, triheptyl- et trioctylgermanium ont été obtenus par alcoylation directe en milieu étheré de  $GeCl_4$  par un défaut d'organomagnésien :

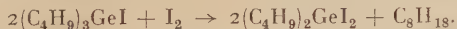


Cette réaction donne généralement un mélange de mono- et dichlorure d'alcoylgermanium et de tétraalcoylgermanium symétrique. Par distillation fractionnée, nous avons obtenu des monochlorures assez bien individualisés.

**b) Di-halogénures  $R_2GeX_2$ .** — L'action catalytique des bromure et iodure d'aluminium permet d'arriver aux dibromures ou diiodures. L'iode est ajouté directement sans solvant. Il est préférable d'isoler tout d'abord le monoiodure :



et traiter ensuite ce dernier dérivé par la quantité d'iode correspondant à l'équation :



Le rendement global de la transformation de  $(C_4H_9)_4Ge$  en  $(C_4H_9)_2GeI_2$  est de 90 p. 100.

$C_8H_{18}I_2Ge$ .  $E_{10}$  : 163 ;  $n_D^{20}$  : 1,585 ;  $d_4^{20}$  : 1,910.  $RM_D$  : Tr. : 77,31. Calc. : 77,44.

*Anal.* : Calc. : Ge, 16,47 ; I, 57,60. — Tr. p. 100 : Ge, 16,2 ; I, 57,7.

Les dichlorures de *n*-hexyl, *n*-heptyl, *n*-octylgermanium ont été

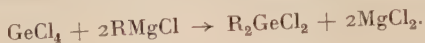
(<sup>13</sup>) H. BAUER et K. BURSCHKIES, *Ber.*, 1933, **66**, 1156.

(<sup>14</sup>) L. M. DENNIS et W. I. PATNODE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 2779.

(<sup>15</sup>) H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 814.



obtenus comme les trichlorures correspondants dans la réaction d'alcoylation directe de  $\text{GeCl}_4$  par un défaut d'organomagnésien :



c) **Trihalogénures**  $\text{RGeX}_3$ . — Plusieurs méthodes de préparation des trihalogénures d'alcoylgermanium ont été exposées dans la littérature.

La synthèse directe par action des halogénures d'alcoyles sur le germanium en poudre en présence de poudre de cuivre comme catalyseur n'est pas applicable avec les halogénures d'alcoyles supérieurs.

L'addition du trichlorogermane  $\text{HGeCl}_3$  aux alcènes étudiée sous différentes conditions (avec catalyseur : peroxyde de benzoyle <sup>(16)</sup> <sup>(17)</sup>, acide chloroplatinique <sup>(18)</sup>, ou sans catalyseur <sup>(19)</sup>) donne généralement des rendements assez faibles.

Nous avons pour notre part adopté la méthode d'alcoylation partielle de  $\text{GeCl}_4$  par les organomagnésiens en milieu étheré. Cette méthode de synthèse signalée par Rochow <sup>(20)</sup> a été étudiée systématiquement au Laboratoire. En respectant les proportions stœchiométriques de l'équation :



Nous avons obtenu les dérivés  $\text{RGeCl}_3$  avec un rendement moyen de 50 p. 100 :

Cette méthode de préparation des trichlorures paraît supérieure à la méthode préconisée par Johnson <sup>(21)</sup> : action du propyllithium sur  $\text{GeCl}_4$  (le rendement maximum en trichlorure  $\text{C}_3\text{H}_7\text{GeCl}_3$  est de 31 p. 100).

## II. — Préparations des hydrures d'alcoylgermanium.

Au début du présent travail le nombre d'hydrures organiques du germanium connus était faible. Leur étude chimique était à peine ébauchée.

En vue de leurs applications, notamment comme réactifs de départ dans la synthèse des composés organiques du germanium fonctionnelle-

<sup>(16)</sup> A. K. FISCHER, R. C. WEST et E. G. ROCHOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5878.

<sup>(17)</sup> R. RIEMSCHNEIDER, K. MENGE et P. KLANG, *Z. Naturforschung*, 1956, **11** b, 115.

<sup>(18)</sup> V. A. PONOMARENKO, G. Y. VZENKOVA et Y. P. EGOROV, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1958, **122**, 405.

<sup>(19)</sup> A. D. PETROV, V. F. MIRONOV et N. G. DZHURINSKAYA, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1959, **128**, 302.

<sup>(20)</sup> E. G. ROCHOW, R. DIDTSCHENKO et R. C. WEST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5486.

<sup>(21)</sup> O. H. JOHNSON et L. V. JONES, *J. Org. Chem.*, 1952, **17**, 1172.

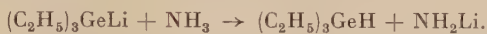
ment substitués 28 hydrures, ou halogénohydrures d'alcoylgermanium dont 22 inconnus jusqu'alors ont été préparés dans notre Laboratoire.

**A. Préparations citées dans la littérature.** — *a)* A partir des dérivés métalliques du sodium et du lithium. — Le premier hydrure organique du germanium connu fut le triphénylgermane :  $(C_6H_5)_3Ge-H$ .

En 1927, Kraus et Foster <sup>(22)</sup> préparent ce dérivé par action du bromure d'ammonium sur le triphénylgermylsodium au sein de l'ammoniac liquide :



Le triéthylgermane fut préparé en 1932 par Kraus et Flood <sup>(23)</sup> de façon analogue dans l'ammoniac liquide :



Les méthyl-, éthyl-, propyl et isoamylgermane ont été préparés <sup>(24)</sup> <sup>(25)</sup> par action du dérivé  $H_3GeNa$  sur les bromures d'alcoyles correspondants :



Les quantités de germanes isolées sont faibles et les rendements ne sont pas signalés.

L'éthylisoamylgermane et le di-éthylisoamylgermane ont été préparés par interaction au sein de l'éthylamine de l'éthylgermyllithium avec le bromure d'isoamyl et de l'éthylisoamylgermyllithium avec l'iode d'éthyle <sup>(25)</sup>.

*b)* Réduction des halogénures organogermaniques par  $LiAlH_4$ . — En 1947, Finholt et coll. <sup>(26)</sup> signalèrent une synthèse rapide des hydrures organiques de l'étain et du silicium en utilisant l'hydrure de lithium et d'aluminium  $LiAlH_4$  comme agent réducteur dans les solvants organiques.

Cette nouvelle technique de réduction fut appliquée avec succès dans la préparation des hydrures organiques du germanium à partir des dérivés halogénés correspondants <sup>(21)</sup> <sup>(27)</sup> <sup>(28)</sup> <sup>(29)</sup> <sup>(30)</sup> <sup>(31)</sup>.

<sup>(22)</sup> C. A. KRAUS et L. S. FOSTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 457.

<sup>(23)</sup> C. A. KRAUS et E. A. FLOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 1635.

<sup>(24)</sup> G. K. TEAL et C. A. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4706.

<sup>(25)</sup> S. N. GLARUM et C. A. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5398.

<sup>(26)</sup> A. E. FINHOLT, A. C. BOND, K. E. WILZBACH et H. I. SCHLESINGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2692.

<sup>(27)</sup> O. H. JOHNSON et W. H. NEBERGALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1720.

<sup>(28)</sup> O. H. JOHNSON et D. M. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5566.

<sup>(29)</sup> H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 1692.

<sup>(30)</sup> R. FUCHS et H. GILMAN, *J. Org. Chem.*, 1958, **23**, 911.

<sup>(31)</sup> F. E. BRINCKMAN et F. G. A. STONE, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 1959, **11**, 24.

c) Réduction par le zinc et l'acide chlorhydrique. — West signale, en 1953 <sup>(32)</sup>, la préparation de petites quantités de triphénylgermane et diméthylgermane par réduction du bromure de triphénylgermanium et du sulfure de diméthylgermanium par le zinc amalgamé et l'acide chlorhydrique concentré en milieu éthanol-éther.

Mais ces réactions ne semblent pas pouvoir être adoptées comme méthode systématique de préparation des hydrures d'alcoylgermanium.

d) Réduction par l'hydruire de lithium. — Dans de récents travaux, Ponomarenko et ses coll. <sup>(18)</sup> ont isolé une série d'hydrures et deutérures de méthyl- et éthylgermanium par réduction des bromures et chlorures correspondants par l'hydruire et le deutéruire de lithium. Les rendements ne sont pas signalés.

**B. Nous exposons ci-après les deux méthodes de préparation utilisées au Laboratoire.** — 1° Réduction des halogénures d'alcoylgermanium par  $\text{LiAlH}_4$ . — Les alcoylgermanes utilisés dans notre travail ont été principalement préparés suivant la technique de Finholt et coll. <sup>(26)</sup> par réduction des halogénures organogermaniques avec l'hydruire double de lithium et d'aluminium en solution étherée ou dans l'oxyde de butyle.



En respectant strictement les proportions stœchiométriques de l'équation 1, une bonne partie de l'halogénure est retrouvé inchangé en fin d'opération. Nous en avons dès lors tenu compte et effectué toutes nos opérations de réduction avec un excès de 100 p. 100 d'hydruire par rapport à la quantité théorique de l'équation 1. Les rendements sont dans ce cas considérablement améliorés et approchent généralement 90 p. 100.

Les solvants utilisés dans nos préparations sont l'éther éthylique et l'oxyde de butyle.

Les dérivés  $\text{R}_3\text{GeH}$  (R : méthyl, éthyl, *i*-propyl, *n*-propyl, *n*-butyl, *i*-amyl, *n*-amyl, *n*-hexyl, *n*-heptyl, *n*-octyl) ;

$\text{R}_2\text{GeH}_2$  (R : éthyl, *n*-propyl, *n*-butyl, *n*-amyl, *n*-hexyl, *n*-heptyl, *n*-octyl) ;

$\text{RGeH}_3$  (R : *n*-butyl, *n*-amyl, *n*-hexyl, *n*-heptyl, *n*-octyl) ;

ont été ainsi préparés <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>.

2° Réduction par le borohydruire de sodium dans le tétrahydrofuranne. — La réduction des halogénures de trialcoylgermanium  $\text{R}_3\text{GeX}$  par le borohydruire de sodium dans le tétrahydrofuranne s'effectue avec des rendements quasi quantitatifs.

<sup>(32)</sup> R. WEST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6080.

La réaction a lieu en deux temps. Après 3 à 4 heures de reflux dans le tétrahydrofuranne anhydre il se forme le complexe :



Ce complexe est décomposé par addition d'eau à la température ordinaire :



La réduction des dihalogénures de dialcoylgermanium dans les mêmes conditions expérimentales nous a conduit aux dialcoylgermanes avec des rendements de 70 p. 100.

Le tétrachlorure de germanium est réduit en germane  $GeH_4$  dans le même solvant avec un rendement de 43,7 p. 100 <sup>(33)</sup>.

Cette nouvelle méthode de préparation des hydrures d'alcoylgermanium paraît particulièrement intéressante pour la préparation des monohydrures. Par contre, la réduction des polyhalogénures en polyhydrures semble s'effectuer avec des rendements inférieurs à ceux observés avec  $LiAlH_4$ .

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 12,3 g de  $(C_4H_9)_3GeI$  (0,033 mole) en solution dans 100 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne sont ajoutés peu à peu sous agitation mécanique constante à 3 g de borohydrure de sodium (0,08 mole) dans 100 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne sec. On porte à reflux 4 heures. On refroidit ensuite à 15° (bain d'eau) et on ajoute goutte à goutte de l'eau distillée. On laisse reposer une nuit. On décante la couche organique. La couche aqueuse est extraite avec 200 cm<sup>3</sup> d'éther en trois fois. Après avoir chassé le solvant sur grande colonne, 7,4 g de  $(C_4H_9)_3GeH$  (rdt : 91 p. 100).  $E_{19}$  : 121°;  $n_D^{20}$  : 1,4510 sont recueillis à la distillation.

Dans les mêmes conditions expérimentales, 22 g de  $(C_4H_9)_2GeI_2$  (0,05 mole) dans 100 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne sont ajoutés goutte à goutte à 11,8 g de borohydrure de sodium (0,312 mole) dans 200 cm<sup>3</sup> de même solvant sec.

Après 4 heures de reflux et traitement du mélange réactionnel comme décrit plus haut, 6,6 g de  $(C_4H_9)_2GeH_2$ .  $E_{760}$  : 172°;  $n_D^{20}$  : 1,4429 sont isolés (rdt : 70 p. 100).

Nous donnons dans les tableaux ci-après les principales constantes physiques de 29 hydrures d'alcoylgermanium. L'isoamyl-, l'éthylisoamyl- et le diéthylisoamylgermane <sup>(25)</sup> cités dans la littérature sans constantes physiques précises n'ont pas été inclus dans ces tableaux. Le tripropylgermane était incomplètement décrit <sup>(21)</sup>. Sur ce nombre, vingt nouveaux hydrures ont été isolés dans notre Laboratoire. Leurs

<sup>(33)</sup> E. D. MACKLEN, *J. Chem. Soc.*, 1959, 1989.





analyses sont données. Les micro-dosages de carbone sur les monoalcoylgermanes  $RGeH_3$  sont parfois imprécis, les combustions étant très violentes mais l'hydrolyse de ces dérivés par la potasse alcoolique à 30 p. 100 a donné dans l'appareil de Zérewitinoff des volumes d'hydrogène correspondants à 98 p. 100 de la quantité théorique.

D'autre part, les déterminations de poids moléculaires par cryoscopie dans le benzène, nous ont donné des résultats très satisfaisants :

$n-C_4H_9GeH_3$  : M. calc. : 132,74. Tr. : 134 ;  $n-C_5H_{11}GeH_3$  : M. calc. : 146,76. Tr. : 145.

$n-C_6H_{13}GeH_3$  : M. calc. : 160,79. Tr. : 162 ;  $n-C_7H_{15}GeH_3$  : M. calc. : 174,8. Tr. : 175.

$n-C_8H_{17}GeH_3$  : M. calc. : 188,84. Tr. : 190.

$(n-C_7H_{15})_2GeH_2$  : M. calc. : 273. Tr. : 274 ;  $(n-C_8H_{17})_2GeH_2$  : M. calc. : 301. Tr. : 303.

Le germanium était dosé à l'état de  $GeO_2$  par la méthode de Kraus et Brown <sup>(34)</sup>. Les composés étant beaucoup plus stables que ceux de l'étain, il faut chauffer avec le mélange sulfonitrique pendant une quinzaine d'heures.

Comme pour les stannanes isologues, la stabilité de ces dérivés croît avec le nombre de radicaux alcoyles rattachés à l'atome de germanium. Cependant la stabilité des alcoylgermanes est beaucoup plus grande que celle des stannanes et comparable à celle des silanes isologues. C'est ainsi que nous avons pu distiller sans décomposition sous la pression atmosphérique, le tributylgermane  $(n-C_4H_9)_3GeH$ .  $E_{760}$  : 232°-233° ; le di-*n*-hexylgermane  $(n-C_6H_{13})_2GeH_2$  :  $E_{750}$  : 245° ; l'heptylgermane  $n-C_7H_{15}GeH_3$  :  $E_{750}$  : 156°.

Nous n'avons pas observé les réactions de dismutation signalées par Johnson et Harris avec le triphénylgermane <sup>(28)</sup>.

Leurs températures d'ébullition s'inscrivent régulièrement entre celles des alcoylsilanes et des alcoylstannanes isologues <sup>(26)</sup> <sup>(35)</sup> <sup>(36)</sup>.

RÉFRACTION MOLÉCULAIRE. — Les réfractions moléculaires théoriques ont été calculées à partir des valeurs de réfraction de liaison données par les tables de Vogel, Cresswell et Leicester <sup>(37)</sup> <sup>(38)</sup>. Nous avons adopté pour la liaison Ge — H la valeur 3,59 en complet accord avec nos résultats expérimentaux : la somme des  $RM_D$  mesurées des monohydrures de tri-*i*-propyl-, tributyl-, triamyl-, tri-*i*-amyl-, trihexyl-, triheptyl- et

<sup>(34)</sup> C. A. KRAUS et C. L. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3692.

<sup>(35)</sup> S. TANNENBAUM, S. KAYE et G. F. LEWENZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 3753.

<sup>(36)</sup> J. G. NOLTES, *Thèse*, T. N. O., Utrecht, 1958.

<sup>(37)</sup> A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL et J. LEICESTER, *J. Phys. Chem.*, 1954, **58**, 174.

<sup>(38)</sup> A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL, G. H. JEFFERY et J. LEICESTER, *J. Chem. Soc.*, 1952, 531.

trioctylgermanium est de 627,00. La somme des  $RM_D$  calculées avec  $Ge-H : 3,59$  est de 627,03.

La somme des  $RM_D$  mesurées des trihydrures de *n*-butyl-, *n*-amyl-, *n*-hexyl-, *n*-heptyl-, *n*-octylgermanium est de 210,58. La somme des réfractions moléculaires calculées avec  $Ge-H : 3,59$  est de 210,44.

### III. — Étude spectrographique infra-rouge.

**1° Fréquence de valence  $\nu_{Ge-H}$  des groupements  $Ge-H$ ,  $Ge-H_2$ ,  $Ge-H_3$ .** — Nous avons cherché à déterminer les bandes d'absorption dues aux vibrations de valence des groupements hydrogénés  $Ge-H$ ,  $Ge-H_2$ ,  $Ge-H_3$ , des hydrures d'alcoylgermanium (1).

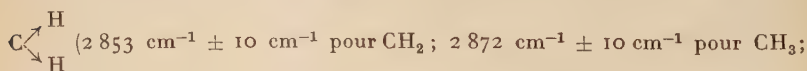
La figure 1 représente les spectres de quelques-uns de ces composés enregistrés au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 21, à prisme de chlorure de sodium. Les produits ont été spectrographiés à l'état liquide, dans une cuve de 15 à 20  $\mu$  d'épaisseur ou simplement entre deux lames de chlorure de sodium (film de quelques microns).

Tous ces spectres présentent entre 2 000 et 2 100  $cm^{-1}$  une forte bande d'absorption (2 010  $cm^{-1}$  pour les trialcoylgermanes, 2 035  $cm^{-1}$  pour les dialcoylgermanes, 2 065  $cm^{-1}$  pour les monoalcoylgermanes). Le germane  $GeH_4$  absorbe à 2 113,6  $cm^{-1}$  (39), le diméthylgermane à 2 060  $cm^{-1}$  (32), le triphénylgermane à 2 040  $cm^{-1}$  (32).

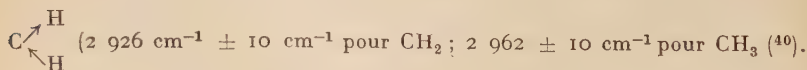
Les spectres de diffusion Raman montrent une raie forte à 2 062  $cm^{-1}$  (18) pour l'éthylgermane, 2 032  $cm^{-1}$  pour le diéthylgermane, 2 021  $cm^{-1}$  pour le diméthyléthylgermane.

Les spectres de la figure 1 appellent les remarques suivantes :

a) On observe une seule bande de vibration de valence  $Ge-H$  dans le cas des groupements  $GeH_2$  et  $GeH_3$ . Les groupements  $>CH_2$  et  $-CH_3$  des carbures aliphatiques donnent lieu à deux bandes nettement séparées ; l'une correspond à la vibration de valence symétrique :



l'autre correspond à la vibration de valence antisymétrique :



(39) J. W. STRALEY, C. H. TINDALL et H. H. NIELSEN, *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 161.

(40) L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of complex molecules*, Methuen, London, 1960.

On observe également une bande unique pour les composés correspondants du silicium  $R_2SiH_2$  ( $2\,135\text{ cm}^{-1}$ ) et  $RSiH_3$  ( $2\,165\text{ cm}^{-1}$ ) <sup>(41)</sup> et pour les dialcoylstannanes  $R_2SnH_2$  <sup>(42)</sup> ( $1\,835\text{ cm}^{-1}$ ).

b) La bande d'absorption correspondant à la vibration de valence  $Ge-H$  des monohydrures ( $2\,010\text{ cm}^{-1}$ ) est forte, comme celle correspondant à la vibration de valence  $Si-H$  des monohydrures  $R_3Si-H$  ( $2\,110\text{ cm}^{-1}$ ) <sup>(41)</sup> et celle correspondant à la vibration de valence  $Sn-H$  des monohydrures  $R_3Sn-H$  ( $1\,810\text{ cm}^{-1}$ ) <sup>(42)</sup>. Par contre celle correspondant à la vibration de valence  $C-H$  des alcanes est faible <sup>(40)</sup>.

2° **Variation de la fréquence de valence  $Ge-H$  en fonction de son environnement.** — Nous avons enregistré récemment la bande d'absorption correspondant à la vibration de valence  $Ge-H$  de quelques alcoylgermanes et alcoylhalogénogermanes à l'aide d'un spectrographe infra-rouge Perkin-Elmer modèle 112 à prisme de fluorure de lithium donnant sur les fréquences mesurées une précision ( $\pm 1,5\text{ cm}^{-1}$ ) bien meilleure que celle du paragraphe 1.

Les composés ont été ici encore spectrographiés à l'état liquide, et les fréquences correspondant à la vibration de valence  $Ge-H$  sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I

Composés	$Ge-H\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$R-Ge-H_3$ $R = \text{propyl, butyl, hexyl, heptyl}$ . . . . .	$2\,063-2\,065$
$R_2Ge-H_2$ $R = \text{butyl, hexyl, heptyl}$ . . . . .	$2\,032-2\,033$
$(i-C_3H_7)_3Ge-H$ . . . . .	$1\,989$
$(C_4H_9)_3Ge-H$ . . . . .	$2\,003$
$(C_4H_9)_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} Ge-H$ . . . . .	$2\,009$
benzyl $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} (C_4H_9)_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} Ge-H$ . . . . .	$2\,012$
allyl $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} (C_4H_9)_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} Ge-H$ . . . . .	$2\,015$
phényl $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} (C_4H_9)_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} Ge-H$ . . . . .	$2\,044$
I $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} (C_4H_9)_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} Ge-H$ . . . . .	$2\,053$
Br $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} (C_4H_9)_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} Ge-H$ . . . . .	$2\,061$
Cl $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} (C_4H_9)_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} Ge-H$ . . . . .	

<sup>(41)</sup> H. WESTERMARK, *Acta Chem. Scand.*, 1955, **9**, 947.

<sup>(42)</sup> R. MATHIS, M. LESBRE et I. SÉRÉE de ROCH, *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 257.

Ce tableau montre une corrélation entre la fréquence des vibrations Ge — H et l'effet inductif des groupements fixés au germanium : la présence d'un substituant — I sur l'atome de germanium élève la fréquence, celle d'un substituant + I l'abaisse (<sup>43</sup>). Une observation rigoureusement analogue a été faite par Smith et Angelotti (<sup>44</sup>) relativement à la vibration de valence des silanes.

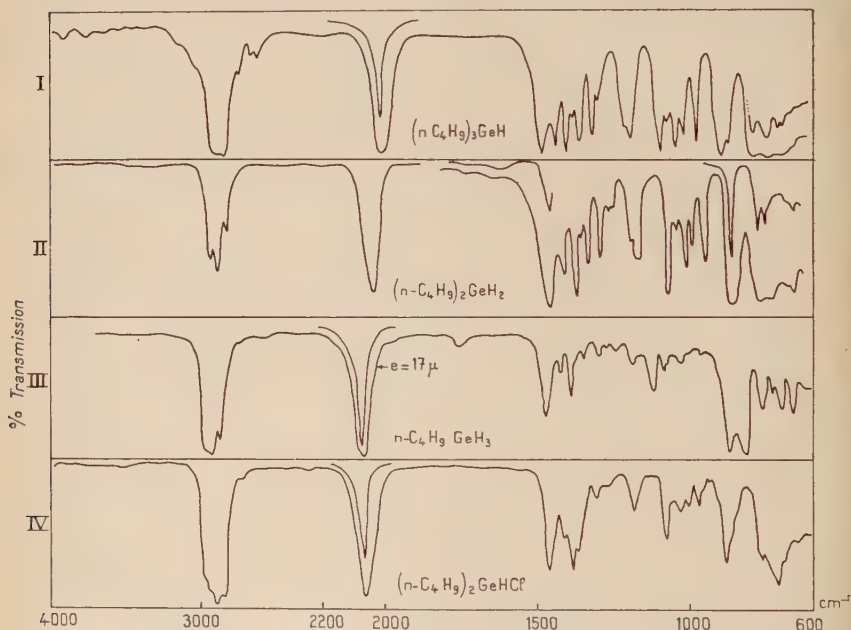


Fig. 1. — Courbes de transmission (I, II, III, IV).

## CHAPITRE II

### Synthèses de dérivés organogermaniques fonctionnellement substitués.

Au cours de ces dernières années, l'emploi des hydrures organo-métalliques s'est généralisé en vue de synthèses qui impliquent la formation d'une liaison métal-carbone.

(<sup>43</sup>) R. MATHIS, F. MATHIS et J. SATGÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 676.

(<sup>44</sup>) A. L. SMITH et N. C. ANGELOTTI, *Spectrochim. Acta*, 1959, **6**, 412.

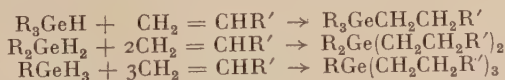
Cependant peu d'attention avait été portée jusqu'à présent aux hydrures d'alcoylgermanium dont le comportement chimique était à peu près inconnu.

Une étude plus approfondie des alcoylgermanes fut entreprise en 1957 à notre laboratoire spécialement en vue de leur application comme produits de base dans la synthèse de divers composés organiques du germanium fonctionnellement substitués.

Dans la chimie des dérivés organiques du germanium les possibilités de substitution de l'hydrogène d'une chaîne aliphatique par des groupements fonctionnels sont peu nombreuses. Les méthodes classiques de la chimie organique aboutissent soit à la rupture de la liaison Ge — C soit à des réactions de substitution non univoques dans la chaîne hydrocarbonée. La plupart des procédés de synthèse connus pour créer la liaison Ge — C utilisent les dérivés organo-métalliques du magnésium et du lithium principalement. Comme la majorité des groupements introduits tels que, aldéhyde, cétone, ester, nitrile, réagissent avec ces dérivés intermédiaires, l'emploi de cette méthode est assez restreinte.

Dès 1957, la synthèse de composés organiques du germanium fonctionnellement substitués à partir des hydrures d'alcoylgermanium fut entreprise systématiquement au laboratoire.

1° L'addition des alcoylgermanes sur la double liaison des alcènes fonctionnellement substitués (2) paraît être la méthode la plus directe et la plus efficace pour obtenir des dérivés organiques du germanium saturés contenant une ou plusieurs fonctions alcool, aldéhyde, cétone, acide, ester, éther-oxyde, nitrile, amine, mercaptan en position  $\beta$  ou  $\gamma$  par rapport à l'atome de germanium :



R' : substituant fonctionnel.

Nous avons observé la formation de dérivés partiellement substitués d'un type nouveau, contenant à la fois une chaîne fonctionnellement substituée et une liaison Ge — H :



La structure de ces dérivés a été contrôlée par spectroscopie infra-rouge. Il est à signaler que ce type de composé n'a jamais été obtenu avec les dérivés isologues de l'étain. (36).

Nous avons observé, d'autre part, l'addition de deux et même trois



molécules d'acrylonitrile ou d'ester acrylique sur une molécule de monohydrure  $R_3GeH$ .

Ce phénomène attribué dans le cas du méthyldichlorosilane à un processus de télomérisation a été également signalé dans l'addition du triméthylsilane aux esters acryliques <sup>(45)</sup>.

Le mécanisme d'addition est vraisemblablement ionique dans la majorité des cas. Le germanium étant moins électronégatif que l'hydrogène et en tenant compte de l'électropositivité des radicaux alcoylés, on peut envisager comme mécanisme réactionnel :



Ces réactions sont du type anti-Markownikoff. Les composés obtenus ont une structure linéaire.

L'addition d'hydroquinone puissant inhibiteur de réactions radicalaires n'abaisse pas sensiblement le rendement de ces réactions d'addition.

L'emploi de catalyseurs où d'initiateurs de réactions radicalaires tels que le peroxyde de benzoyle ou les radiations ultra-violettes a été très limité car les réactifs non saturés (acrylonitrile, acide acrylique et ses esters, etc.) se polymérisent très facilement.

Cependant, dans les quelques cas étudiés ces catalyseurs ne semblent pas très actifs. Ces observations sont en accord avec certains résultats de la littérature : addition du trichlorogermane  $HGeCl_3$  à l'octène-1 avec un rendement de 11 p. 100 à 85° en présence de peroxyde de benzoyle <sup>(17)</sup> et un rendement de 55 p. 100 sans aucun catalyseur à la même température <sup>(19)</sup>.

Par contre, les catalyseurs platinés tels que le platine sur amiante ou mieux l'acide chloroplatinique  $H_2PtCl_6$ ,  $6H_2O$  en solution alcoolique 0,1 N se sont révélés extrêmement actifs dans toutes nos réactions d'addition. Des rendements considérablement améliorés sont obtenus dans l'addition de dérivés allyliques. Dans le cas des dérivés vinyliques où un catalyseur n'est pas strictement nécessaire, la présence d'acide chloroplatinique améliore grandement la cinétique et la régularité des réactions d'addition.

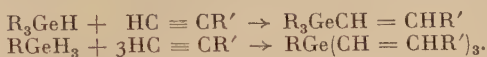
La grande efficacité de ces catalyseurs platinés, initiateurs de réactions électrophiles <sup>(46)</sup>, même en présence d'inhibiteur tel que l'hydroquinone semble indiquer que le mécanisme des réactions d'addition n'est pas radicalaire.

2° L'addition des hydrures d'alcoylgermanium aux dérivés acétyl-

<sup>(45)</sup> L. GOODMAN, R. M. SILVERSTEIN et A. BENITEZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, 79, 3073.

<sup>(46)</sup> J. L. SPEIER, J. A. WEBSTER et G. H. BARNES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, 79, 974.

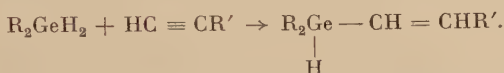
éniques <sup>(3)</sup> constitue une méthode générale de préparation des composés organiques du germanium renfermant un ou plusieurs groupements vinyl substitués :



La réaction est du type anti-Markownikoff.

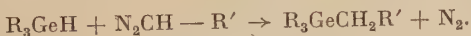
Les rendements de ces réactions d'addition sont généralement quantitatifs en présence d'acide chloroplatinique.

Nous avons observé comme avec les alcènes la formation de dérivés partiellement substitués contenant à la fois un groupement vinyl substitué et une liaison Ge — H :

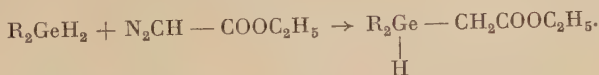


Ces dérivés se condensent sur eux-mêmes par chauffage prolongé. La liaison Ge — H s'additionne sur la double liaison d'une molécule voisine, pour former des polymères qui se présentent sous forme d'huiles extrêmement visqueuses.

3° La condensation des hydrures d'alcoylgermanium avec les diazo-dérivés en milieu étheré ou benzénique a permis d'introduire certains groupements fonctionnels en position  $\alpha$  par rapport à l'atome de germanium <sup>(2)</sup> :



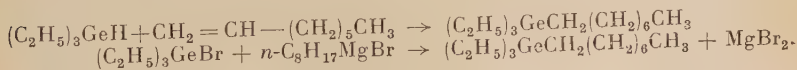
La condensation du diazoacétate d'éthyle avec un dihydrure a conduit à un dérivé partiellement substitué :



Ces réactions de condensation se font en présence de poudre de cuivre avec des rendements moyens de 35 à 40 p. 100.

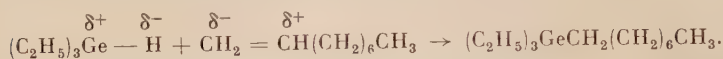
STRUCTURE DES DÉRIVÉS D'ADDITION. — La structure de nos dérivés d'addition est généralement linéaire. Ceci a été démontré sans ambiguïté dans la synthèse du triéthylgermanium faite par deux voies différentes.

Addition du triéthylgermane avec l'octène-1 d'une part et action du bromure d'octylmagnésium sur  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$  d'autre part :

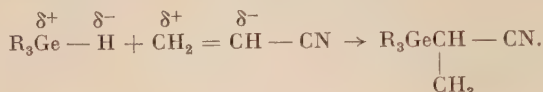


Nous obtenons dans les deux cas le même dérivé.  $E_{17}$  : 143 ;

$n_D^{20} = 1,4540$ ;  $d_4^{20} = 0,9380$ .  $RM_D$  : Calc. : 78,79. Tr. : 78,74. On peut écrire, en supposant un mécanisme ionique :



Avec les oléfines à groupement fonctionnel fortement électronégatif (acrylonitrile, acide acrylique et ester) la polarisation particulière de la double liaison peut entraîner la formation de dérivés ramifiés :

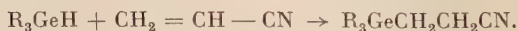


En fait, la formation de dérivés d'addition linéaires est prépondérante. Il se forme toutefois une faible proportion de dérivés ramifiés.

Ceci a été démontré par l'action de certains réactifs nucléophiles ( $LiAlH_4$ , brome) sur les dérivés d'addition 1-1,  $R_3GeH$ -acrylonitrile et  $R_3GeH$ -acrylate de méthyle.

### I. — Action des dérivés éthyléniques sur les hydrures d'alcoylgermanium.

**1° Réactions de cyanoéthylation (fixation du groupement — C  $\equiv$  N).** — a) Sur les trialcoylgermanes. — L'acrylonitrile réagit à reflux et sans catalyseur sur les trialcoylgermanes qui se fixent sur la double liaison :



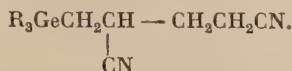
La structure des dérivés d'addition obtenus est généralement linéaire. La réduction par  $LiAlH_4$  de ce dérivé d'addition conduit à l'amine  $R_3GeCH_2CH_2CH_2NH_2$  (rdt : 60 p. 100) dérivé linéaire obtenu d'autre part par addition de  $R_3GeH$  sur l'allylamine en présence d'acide chloroplatinique.

La présence d'une faible quantité d'hydruire  $R_3GeH$  dans les produits de cette réduction indique toutefois qu'il se forme vraisemblablement une faible proportion de dérivé ramifié  $R_3GeCH - CN$



dans lequel la liaison  $Ge - C$  est clivée par  $LiAlH_4$ .

L'existence de réactions secondaires assez importantes due vraisemblablement à un processus de télomérisation abaisse sensiblement le rendement en produits d'addition 1-1. Nous notons en effet, dans toutes nos réactions la formation du dinitrile dérivé d'addition 1-2 qui pourrait avoir la formule :



En présence d'un excès d'acrylonitrile et en tube scellé vers 140° la réaction va plus loin et nous obtenons la formation d'un trinitrile à haut point d'ébullition.

Par contre, d'après Noltes <sup>(36)</sup> le tributylstannane s'additionne à l'acrylonitrile à une température voisine de 80°. Un dérivé d'addition 1-1 linéaire est obtenu avec un rendement de 70 p. 100.

Il n'est pas signalé de réactions secondaires semblables à celles que nous avons observées.

TRIBUTYLGERMYL-1 CYANO-2 ÉTHANE ( $n\text{-C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>GeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN. — 8,75 g de ( $n\text{-C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>GeH (0,0357 mole) et 1,9 g d'acrylonitrile (0,0358 mole) sont chauffés 5 heures sous azote au reflux de l'acrylonitrile. A la distillation nous recueillons 1 g de ( $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>GeH qui n'a pas réagit : E<sub>20</sub> : 123° et 4,5 g d'une fraction E<sub>11</sub> : 165°-171° qui correspond au produit d'addition 1-1 (rdt : 42 p. 100) et enfin 3 g d'une fraction E<sub>11</sub> : 185°-225° qui est un mélange de mono- et de dinitrile.

La fraction centrale redistillée donne 3,5 g de liquide incolore, assez visqueux à forte odeur de nitrile. E<sub>11</sub> : 168°-169° ;  $n_D^{20}$  : 1,4660 ;  $d_4^{20}$  : 0,9947. RM<sub>D</sub> : Calc. : 83,23. Tr. : 82,97.

Anal. : C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>NGe : Calc. p. 100 : C, 60,45 ; H, 10,48 ; N, 4,70 ; Ge, 24,36 ; M, 298. — Tr. : C, 60,36 ; H, 10,31 ; N, 4,90 ; Ge, 24,6 ; M cryosc., 296.

La deuxième fraction E<sub>11</sub> : 185°-225° conduit après nouvelle rectification au dinitrile, dérivé d'addition 1-2. E<sub>13</sub> : 205°-207°.

Anal. : C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>Ge : Calc. p. 100 : Ge, 20,68 ; N, 7,97 ; M, 351 — Tr. : Ge, 21,0 ; N, 8,1 ; M cryosc., 357.

RÉDUCTION DU TRIBUTYLGERMYL-1 CYANO-2 ÉTHANE PAR LiAlH<sub>4</sub> ;



5 g de ( $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>GeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN en solution dans 25 cm<sup>3</sup> d'éther sont ajoutés goutte à goutte à 2 g LiAlH<sub>4</sub> dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther, la réaction est exothermique. On chauffe à reflux 10 heures, hydrolyse par de l'eau distillée glacée. Décantation et extractions à l'éther. Les solutions éthérées séchées sur chlorure de calcium sont distillées.

Nous recueillons 0,4 g d'un liquide E<sub>20</sub> : 123°-125° ;  $n_D^{20}$  : 1,4520 qui est du ( $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>GeH sensiblement pur (rdt : 10 p. 100) puis 3 g du dérivé de réduction ( $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>GeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> identique au dérivé obtenu par addition de l'allylamine à ( $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>GeH (rdt : 60 p. 100). La formation

$(C_4H_9)_3GeH$  semblerait indiquer la présence en faibles proportions du dérivé ramifié  $(C_4H_9)_3GeCH-CN$  dont la liaison  $Ge-C$ , de la chaîne



aliphatique substituée, serait clivé.

TRIPROPYLGERMYL-1 CYANO-2 ÉTHANE  $(n-C_3H_7)_3GeCH_2CH_2CN$ . — 9,98 g de  $(n-C_3H_7)_3GeH$  (0,049 mole) et 6,62 g (0,125 mole) d'acrylonitrile sont placés en tube scellé et chauffés 24 heures à  $150^\circ$ . On obtient à la distillation 1 g environ d'acrylonitrile et 1,5 g de  $(C_3H_7)_3GeH$ .  $E_{760}$  :  $183^\circ$  puis sous 11 mm trois fractions principales.

1<sup>o</sup> Fraction : 3 g.  $E_{11}$  :  $148^\circ-155^\circ$ ; produit d'addition 1-1 (rdt : 24 p. 100).

2<sup>o</sup> Fraction : 3,5 g.  $E_{11}$  :  $205^\circ-210^\circ$ ; produit d'addition 1-2.

3<sup>o</sup> Fraction : 2 g.  $E_{11}$  :  $230^\circ-270^\circ$ ; mélange de produit d'addition 1-2 et 1-3.

Les trois fractions sont redistillées séparément.

La première fraction conduit au mononitrile  $(C_3H_7)_3GeCH_2CH_2CN$ .

$E_{11}$  :  $152^\circ$ ;  $n_D^{20}$  : 1,4645;  $d_4^{20}$  : 1,0260.  $RM_D$  : Calc. : 69,28. Tr. : 68,90.

Anal. :  $C_{12}H_{25}N_1Ge$  : Calc. p. 100 : Ge, 28,37; N : 5,47; M, 255,9. — Tr. : Ge, 28,5; N : 5,55; M cryosc., 258.

La deuxième fraction conduit au dinitrile.  $E_{10}$  :  $207^\circ$ ;  $n_D^{20}$  : 1,4760;  $d_4^{20}$  : 1,0530.  $RM_D$  : Calc. : 83,02. Tr. : 82,76.

Anal. :  $C_{15}H_{28}N_2Ge$  : Calc. p. 100 : C, 58,30; H, 9,13; N, 9,06; Ge, 23,5. — Tr. : C, 58,25; H, 9,08; N, 9,50; Ge, 23,8.

La troisième fraction est un liquide extrêmement visqueux, jaune qui donne à la distillation le trinitrile.  $E_1$  :  $210^\circ-215^\circ$  dont l'analyse est correcte.

Anal. :  $C_{18}H_{31}N_3Ge$  : Calc. p. 100 : C, 59,70; H, 8,63; N, 11,6; Ge, 20,05. — Tr. : C, 59,50; H, 8,75; N, 12,3; Ge, 20,3.

D'autre part, l'action de l'acrylonitrile sur  $(C_2H_5)_3GeH$  et  $(C_5H_{11})_3GeH$  nous a permis d'isoler des mononitriles et dinitriles correspondants (voir tableau récapitulatif).

ACTION DU CYANURE D'ALLYLE. — L'action du cyanure d'allyle a permis de greffer le groupement nitrile en position  $\gamma$  par rapport à l'atome de germanium :



L'emploi de catalyseur platiné est indispensable. La réactivité de la double liaison du cyanure d'allyle paraît notablement inférieure à celle du dérivé vinylé correspondant.

TRI-ISOAMYLGERMYL-3 CYANO-1 PROPANE  $(i-C_5H_{11})_3GeCH_2CH_2CH_2CN$ . — 10,2 g de tri-isoamylgermane (0,036 mole) et 4 g de cyanure d'allyle



(0,060 mole) sont chauffés à reflux 20 heures en présence d'amianté platiné. Le dérivé d'addition 1-1 est isolé avec un rendement de 50 p. 100 environ.  $E_{0,6}$  :  $128^{\circ}$ ;  $n_D^{20}$  : 1,4653;  $d_4^{20}$  : 0,9635.  $RM_D$  : Calc. : 101,82. Tr. : 101,66.

*Anal.* :  $C_{19}H_{39}NGe$  : Calc. p. 100 : C, 64,44; H, 11,10; N, 3,95; Ge, 20,5. — Tr. : C, 64,35; H, 11,51; N, 3,96; Ge, 20,7.

b) Sur les dialcoylgermanes. — DIPROPYL (CYANO-2 ÉTHYL) GERMANE ( $n-C_3H_7$ )<sub>2</sub>GeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN. — DIPROPYL DI(CYANO-2 ÉTHYL) GER-



MANIUM ( $n-C_3H_7$ )<sub>2</sub>Ge(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub>. — 8,77 g de ( $C_3H_7$ )<sub>2</sub>GeH<sub>2</sub> (0,054 mole) et 5,8 g d'acrylonitrile (0,109 mole) sont chauffés 20 heures à  $150^{\circ}$  en tube scellé en présence de 50 mg d'hydroquinone.

Après deux distillations, nous avons isolé 2,5 g de dérivé monosubstitué renfermant une fonction nitrile et une liaison Ge — H (rdt : 21 p. 100).  $E_{0,4}$  :  $75^{\circ}$ ;  $n_D^{20}$  : 1,4621;  $d_4^{20}$  : 1,0632.  $RM_D$  : Calc. : 55,50. Tr. : 55,30.

*Anal.* :  $C_9H_{19}NGe$  : Calc. p. 100 : C, 50,55; H, 8,95; N, 6,55; Ge, 33,94; M, 213,8. — Tr. : C, 50,64; H, 8,88; N, 7,00; Ge, 33,80; M, cryosc., 214.

I. R. bande Ge — H 2 015  $cm^{-1}$  légèrement décalée par suite de l'effet inductif négatif du groupement CN.

Ensuite nous avons isolé 4,5 g du dérivé disubstitué.  $E_{0,4}$  :  $140^{\circ}$ ;  $n_D^{20}$  : 1,4802;  $d_4^{20}$  : 1,1058.  $RM_D$  : Calc. : 69,08. Tr. : 68,59 (rdt : 31 p. 100).

*Anal.* :  $C_{12}H_{22}N_2Ge$  : Calc. p. 100 : C, 53,99; H, 8,30; N, 10,49; Ge, 27,2; M, 266,9. — Tr. : C, 53,53; H, 8,35; N, 10,28; Ge, 27,6; M. cryosc., 270.

2° Action de l'acide acrylique (fixation du groupement — COOH). — L'acide acrylique qui réagit sur les stannanes isologues comme un acide saturé, avec formation d'un acrylate de trialcoylétain et départ d'hydrogène <sup>(36)</sup> s'additionne aisément à reflux et sans catalyseur sur les tri- et dialcoylgermanes. Avec ces derniers, seul le dérivé monosubstitué a été isolé :



Nous n'avons pas observé l'addition en position 1-4 signalée par Petrov et Sadikh-Zadé avec les triéthyl- et triméthylsilane <sup>(47)</sup>.

TRIÉTHYLGERMYL-3 PROPANOÏQUE ( $C_2H_5$ )<sub>3</sub>GeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH. — 7,31 g de triéthylgermane (0,045 mole) et 3,30 g d'acide acrylique (0,045 mole)

<sup>(47)</sup> A. D. PETROV et S. I. SADIKH-ZADÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1932.

sont chauffés à léger reflux sous azote 8 heures (bain extérieur 140°-150°).

A la distillation, nous recueillons 1,5 g d'hydrure et 0,9 g d'acide acrylique ; puis, sous vide, 5,2 g d'un liquide incolore visqueux.  $E_{10}$  : 150°-160° qui se prend en masse à une température voisine de 10° : produit d'addition 1-1 (rdt : 49 p. 100) et enfin une fraction à haut point d'ébullition,  $E_{10}$  : 160°-230° dans laquelle le pourcentage de germanium 26,1 p. 100 peut correspondre soit à un mélange des dérivés d'addition 1-1 et 1-2 soit à un mélange du dérivé 1-1 et de polymères de l'acide acrylique.

Une nouvelle distillation de la fraction  $E_{10}$  : 150°-160° nous a conduit à l'acide  $E_{10}$  : 158°-160°.

*Anal.* :  $C_9H_{20}O_2Ge$  : Calc. p. 100 : C, 46,42 ; H, 8,65 ; Ge, 31,17 ; M, 232,8. — *Tr.* : C, 46,68 ; H, 8,73 ; Ge, 30,7 ; M cryosc., 453.

Ce dérivé est très peu soluble dans l'eau. La masse moléculaire mesurée par cryoscopie indique une dimérisation par liaison hydrogène comme pour les acides organiques classiques.

DIPROPYLGERMANYL-3 PROPANOÏQUE  $(n-C_3H_7)_2GeCH_2CH_2COOH$ . —  

$$\begin{array}{c} | \\ H \end{array}$$

$E_{0,5}$  : 140°-142°. F. : 31°.

*Anal.* :  $C_9H_{20}O_2Ge$  : Calc. p. 100 : C, 46,42 ; H, 8,65 ; Ge, 31,17. — *Tr.* : C, 46,39 ; H, 8,01 ; Ge, 30,8 ;

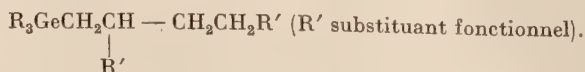
est obtenu après chauffage à léger reflux pendant 18 heures dans un bain à 140° d'un mélange de 8,19 g de  $(C_3H_7)_2GeH_2$  (0,051 mole) avec 7,4 g d'acide acrylique (0,102 mole) rendement 30 p. 100. Le dérivé disubstitué n'a pas été isolé pur.

### 3° Action des esters acryliques (fixation du groupement ester).

— a) ACTION SUR LES TRIALCOYLGERMANES. — A 100° l'acrylate de méthyle se fixe aisément sans catalyseur sur le tripropylgermane en donnant le monoester :



mais aussi le diester, vraisemblablement par fixation d'une nouvelle molécule d'ester acrylique en  $\alpha$  du groupement fonctionnel dans le dérivé d'addition 1-1 :



Le rendement en produits d'addition 1-1 (35 à 40 p. 100) est abaissé par cette importante réaction secondaire.

L'addition de l'acrylate d'éthyle sur le tributylgermane en excès (22 p. 100) en présence d'hydroquinone et de catalyseur platiné nous

a conduit également à un mélange de mono- et de diester. La présence d'un excès d'hydrure et d'un inhibiteur de polymérisation n'a pas sensiblement diminué l'importance de la réaction secondaire.

Il est à signaler que les trialkoxysilanes ne réagissent sur les esters acryliques qu'en présence d'acide chloroplatinique :  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (47).

#### TRIPROPYLGERMYL-3 PROPIONATE DE MÉTHYLE :



7,3 g de tripropylgermane (0,036 mole) et 3,1 g d'acrylate de méthyle (0,036 mole) sont chauffés à  $100^\circ$  pendant 8 heures sans catalyseur. A la distillation nous retrouvons 1,5 g d'hydrure inchangé et 3,5 g d'un liquide incolore peu mobile qui distille vers  $150^\circ$ - $160^\circ$  sous 18 mm.

Une deuxième distillation permet d'isoler l'ester, dérivé d'addition 1-1.  $E_{18}$  :  $150^\circ$ - $154^\circ$  ;  $n_D^{20}$  : 1,4595 ;  $d_4^{20}$  : 1,040.  $\text{RM}_D$  : Calc. : 75,73. Tr. : 76,02 (rdt : 34 p. 100).

*Anal.* :  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Ge}$  : Calc. p. 100 : C, 54,03 ; H, 9,76 ; Ge, 25,12 ; M, 289. — Tr. : C, 53,70 ; H, 9,76 ; Ge, 25,7 ; M cryosc., 292.

4 g d'une fraction  $E_{18}$  :  $190^\circ$ - $195^\circ$  conduisent après redistillation au diester dérivé d'addition 1-2.  $E_{18}$  :  $192^\circ$ - $195^\circ$  ;  $n_D^{20}$  : 1,4648 ;  $d_4^{20}$  : 1,077.

*Anal.* :  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{Ge}$  : Calc. p. 100 : Ge, 19,37 ; M, 375. — Tr. : Ge, 19,5 ; M cryosc., 368.

#### TRIBUTYLGERMYL-3 PROPIONATE D'ÉTHYLE :



8 g de tributylgermane (0,033 mole) et 2,74 g d'acrylate d'éthyle (0,027 mole) en présence de 10 mg d'hydroquinone et d'amianté platiné sont chauffés 10 heures à  $100^\circ$ .

Le monoester dérivé d'addition 1-1 est isolé avec un rendement de 34 p. 100.  $E_{0,5}$  :  $122^\circ$ - $124^\circ$  ;  $n_D^{20}$  : 1,4595 ;  $d_4^{20}$  : 1,0028.  $\text{RM}_D$  : Calc. : 94,32. Tr. : 94,15.

*Anal.* :  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Ge}$  : Calc. p. 100 : Ge, 21,04 ; M, 345. — Tr. : Ge, 21,3 ; M cryosc., 342.

2,8 g de diester dérivé d'addition 1-2 sont ensuite isolés.  $E_1$  :  $160^\circ$  ;  $d_4^{20}$  : 1,0297 ;  $n_D^{20}$  : 1,4620.  $\text{RM}_D$  : Calc. : 119,16. Tr. : 118,85.

*Anal.* :  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{Ge}$  : Calc. p. 100 : Ge, 16,5 ; M, 445. — Tr. : Ge, 16,3 ; M cryosc., 440.

#### LE TRIBUTYLGERMYL-3 PROPIONATE DE MÉTHYLE :

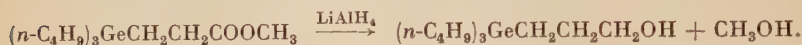


a été obtenu avec un rendement de 40 p. 100 dans l'addition de l'acry-

late de méthyle à  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeH}$  sans catalyseur.  $E_{17}$  :  $175^\circ\text{-}178^\circ$  ;  $n_D^{20}$  : 1,4615 ;  $d_4^{20}$  : 1,0059.  $\text{RM}_D$  : Calc. : 89,68. Tr. : 90,38.

. Anal. :  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Ge}$  : Calc. p. 100 : Ge, 21,93 ; M, 331. — Tr. : Ge, 22,1 ; M cryos., 329.

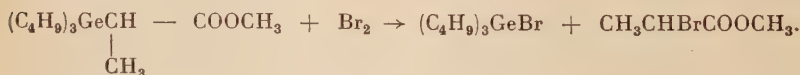
Ce dérivé a été réduit par  $\text{LiAlH}_4$  : 4,6 g de ce dérivé d'addition 1-1 sont traités par 1,5 g de  $\text{LiAlH}_4$  dans  $50\text{ cm}^3$  d'éther :



Après 6 heures de reflux nous isolons l'alcool  $E_{15}$  :  $183^\circ$  ;  $n_D^{20}$  : 1,4717 ;  $d_4^{20}$  : 0,999 (rdt : 60 p. 100) sensiblement identique à celui obtenu par addition de l'alcool allylique à  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{GeH}$ . Toutefois la présence dans les produits de cette réduction de  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{GeH}$  : 0,6 g (17 p. 100) semblerait indiquer qu'il se forme comme dans l'addition à l'acrylonitrile une faible proportion de dérivé ramifié dont la liaison Ge — C de la chaîne substituée serait clivée :

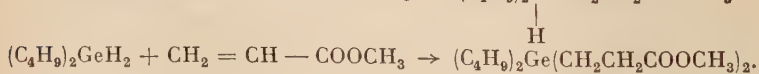
Ce clivage a été également observé sur les stannanes isologues fonctionnellement substitués en  $\alpha$  <sup>(48)</sup>.

L'action du brome sur le même dérivé d'addition 1-1 conduit à  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{GeBr}$  avec un rendement de 18 p. 100. Il est vraisemblable que seul le produit ramifié est clivé :



Le dérivé linéaire  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$  est beaucoup plus résistant au clivage. Comme dans les stannanes <sup>(36)</sup> et les silanes <sup>(49)</sup> les chaînes aliphatiques renfermant des groupements fonctionnels en  $\beta$  de l'atome de germanium paraissent fortement liées à cet atome.

b) ACTION SUR LES DIALCOYLGERMANES. — L'addition de l'acrylate de méthyle sur le dibutylgermane  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{GeH}_2$  aboutit à la formation d'un mélange de mono- et diester qui ont été parfaitement individualisés :

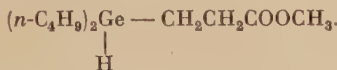


<sup>(48)</sup> M. LESBRE et R. BUISSON, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 1204.

<sup>(49)</sup> L. H. SOMMER, F. P. MACKAY, O. W. STEWARD et P. G. CAMPBELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, 79, 2764.

La structure du dérivé monosubstitué a été contrôlée par spectroscopie infra-rouge.

DIBUTYL(CARBOMÉTHOXY-2 ÉTHYL)GERMANE :



DIBUTYLDI(CARBOMÉTHOXY-2 ÉTHYL)GERMANIUM :



11,7 g de dibutylgermane (0,062 mole) et 10,68 g d'acrylate de méthyle (0,124 mole) sont chauffés à 100° pendant 7 heures. Nous avons isolé après deux distillations le monoester renfermant une liaison Ge — H 5 g (rdt : 30 p. 100).  $E_1$  : 112°-113° ;  $n_D^{20}$  : 1,4568 ;  $d_4^{20}$  : 1,0545.  $\text{RM}_D$  : Calc. : 71,24. Tr. : 70,97.

*Anal.* :  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Ge}$  : Calc. p. 100 : Ge, 26,40 ; M, 274,9. — Tr. : Ge, 26,6 ; M cryosc., 273.

Le diester dérivé disubstitué 4,6 g (rdt : 20 p. 100).  $E_{0,8}$  : 153°-155° ;  $n_D^{20}$  : 1,4680 ;  $d_4^{20}$  : 1,1080.  $\text{RM}_D$  : Calc. : 91,27. Tr. : 90,58.

*Anal.* :  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{Ge}$  : Calc. p. 100 : C, 53,22 ; H, 8,93 ; Ge, 20,11 ; M. 361. — Tr. : C, 52,77 ; H, 8,80 ; Ge, 20,2 ; M cryosc., 360.

#### 4° Action de l'alcool allylique (fixation du groupement — OH).

— Les trialcoylgermanes ne se fixent sur l'alcool allylique qu'en présence de catalyseurs, en particulier l'amiante platiné qui donne des rendements de l'ordre de 60 p. 100 :



Il est à signaler que les silanes et les stannanes isologues ne donnent aucune réaction avec l'alcool allylique.

TRIBUTYLGERMYL-3 PROPANOL-1 ( $n\text{-C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>GeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. — Un mélange de 6,17 g de ( $\text{C}_4\text{H}_9$ )<sub>3</sub>GeH (0,025 mole) et 2,90 g (0,050 mole) d'alcool allylique sont chauffés à reflux 15 heures en présence d'amiante platiné. Après avoir chassé l'alcool allylique en excès nous recueillons sous vide 1,2 g d'hydrure inchangé et 4,35 g du produit d'addition 1-1 qui distille entre 150°-160° sous 3 mm. Rdt : 57 p. 100. Une deuxième distillation fractionnée conduit à l'alcool.  $E_3$  : 153°-155° ;  $n_D^{20}$  : 1,4706 ;  $d_4^{20}$  : 1,0001.  $\text{RM}_D$  : Calc. : 84,88. Tr. : 84,62.

*Anal.* :  $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{OGe}$  : Calc. p. 100 : C, 59,45 ; H, 11,30 ; Ge, 23,90. — Tr. : C, 60,23 ; H, 11,45 ; Ge, 23,8.

TRIPROPYLGERMYL-3 PROPANOL-1 ( $n\text{-C}_3\text{H}_7$ )<sub>3</sub>GeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. — 7,25 g de tripropylgermane (0,035 mole) et 2,03 g d'alcool allylique

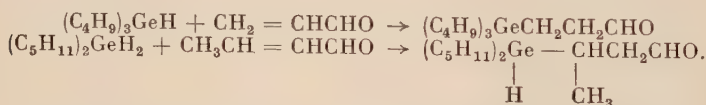


(0,035 mole) sont chauffés à reflux 10 heures en présence de 60 mg de peroxyde de benzoyle. La distillation fractionnée du mélange donne 4,5 g de tripropylgermane (62 p. 100) et 1,3 g de produit d'addition I-I.  $E_{20}$  : 175°-180° ;  $n_D^{20}$  : 1,4715 ;  $d_4^{20}$  : 1,0327.  $RM_D$  : Calc. : 70,94. Tr. : 70,69 (rdt : 14 p. 100).

*Anal.* :  $C_{12}H_{28}OGe$  : Calc. p. 100 : C, 55,26 ; H, 10,81 ; Ge, 27,82. — Tr. : C, 55,21 ; H, 10,88 ; Ge, 27,7.

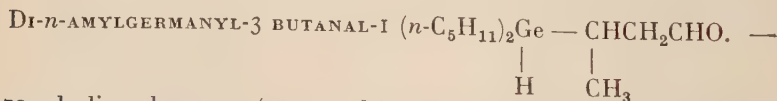
On note la formation de résines de polymérisation. Le peroxyde de benzoyle apparaît être un catalyseur nettement moins actif que les catalyseurs platinés. De plus avec ces derniers les réactions sont beaucoup plus régulières.

**5° Action des aldéhydes éthyléniques (fixation du groupe-ment — CHO).** — En présence d'inhibiteurs de polymérisation les hydrures d'alcoylgermanium additionnent également l'acroléine et l'aldéhyde crotonique sur catalyseurs platinés. On obtient des aldéhydes saturés :



**TRIBUTYLGERMYL-3 PROPANAL-I** ( $n-C_4H_9$ )<sub>3</sub>GeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO. — Le mélange de 9,55 g de tributylgermane (0,039 mole) et 2,18 g d'acroléine (0,039 mole) stabilisée par 0,2 p. 100 d'hydroquinone est chauffé 10 heures à 90° en présence d'amianté platiné. La distillation sous vide nous donne une importante fraction à 180°-190° sous 14 mm (7 g : rdt : 60 p. 100). Un résidu jaune polymérisé reste au fond du ballon. Cette fraction redistillée conduit à l'aldéhyde.  $E_1$  : 125°-128° ;  $n_D^{20}$  : 1,4630 ;  $d_4^{20}$  : 1,0314.

*Anal.* :  $C_{15}H_{32}OGe$  : Calc. p. 100 : C, 59,84 ; H, 10,71 ; Ge, 24,1. — Tr. : C, 60,00 ; H, 10,77 ; Ge, 23,9.



7,70 g de diamylgermane (0,035 mole) sont mélangés à 4,90 g (0,070 mole) d'aldéhyde crotonique, on chauffe 18 heures à 100° en présence d'amianté platiné. A la distillation sous vide nous retrouvons 1 g de diamylgermane et deux fractions principales qui distillent sous 135°-145° et 180°-220° sous 10 mm (4,4 g et 3 g).

La première de ces deux fractions, redistillée conduit au dérivé monosubstitué.  $E_{10}$  : 139°-140° ;  $n_D^{20}$  : 1,4585 ;  $d_4^{20}$  : 0,9910.  $RM_D$  : Calc. : 78,72. Tr. : 79,09.

*Anal.* :  $C_{14}H_{41}OGe$  : Calc. p. 100 : C, 58,58 ; H, 10,53 ; Ge, 25,30. — Tr. : C, 58,30 ; H, 10,58 ; Ge, 25,5.

Le rendement en monoaldéhyde est de 44 p. 100. La structure de ce dérivé a été contrôlée par spectroscopie infra-rouge.

Le dérivé d'addition disubstitué n'a pu être isolé pur à partir de la deuxième fraction.

Les dérivés isolés dans ces deux dernières réactions donnent des réactions caractéristiques des aldéhydes : réduction à chaud de la liqueur de Fehling et du réactif de Tollens.

**6° Action de la vinylméthylcétone (fixation du groupement — CO).** — A reflux, sans catalyseur et en présence de traces d'hydroquinone (inhibiteur de polymérisation) le dibutylgermane se fixe sur la double liaison éthylénique de la vinylméthylcétone. Cette double liaison conjuguée confère à ces cétones une réactivité particulière qui a permis d'isoler comme dans le cas de l'acrylonitrile ou de l'acrylate de méthyle un mélange de dérivés mono- et disubstitués avec de bons rendements :



il n'a pas été observé, dans ces conditions expérimentales, d'addition sur le groupement carbonyle.

En présence de chlorure de zinc Calas <sup>(50)</sup> signale une addition sélective du triéthylsilane sur le groupement carbonyle des cétones éthyléniques.



DIBUTYL-DI(CÉTO-3 BUTYL)GERMANIUM  $(n-C_4H_9)_2Ge(CH_2CH_2COCH_3)_2$ . — 6,1 g de dibutylgermane (0,032 mole) et 4,48 g de vinylméthylcétone (0,064 mole) sont chauffés 10 heures à léger reflux en présence de 10 mg d'hydroquinone. Nous recueillons à la distillation 2,5 g de dérivé monosubstitué (rdt : 30 p. 100).  $E_{12}$  : 121° ;  $n_D^{20}$  : 1,4621 ;  $d_4^{20}$  : 1,0383.

*Anal.* :  $C_{12}H_{26}OGe$  : Calc. p. 100 : Ge, 28,03 ; M, 258,9. — Tr. : Ge, 27,8 ; M cryosc., 256.

I. R. bande Ge — H 2 003  $cm^{-1}$  (monohydrures) dinitro-2,4 phénylhydrazone. F. : 163°.

(50) R. CALAS, E. FRANNET et J. BONASTRE, *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **251**, 2987.

2,9 g de dérivé disubstitué (rdt : 27 p. 100).  $E_{0,4}$  : 155°-156° ;  $n_D^{20}$  : 1,477 ;  $d_4^{20}$  : 1,0681.

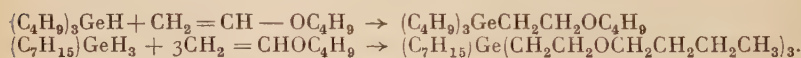
*Anal.* :  $C_{16}H_{32}O_2Ge$  : Calc. p. 100 : Ge, 22,06 ; M, 329. — *Tr.* : Ge, 22,10 M cryosc., 335.

Dinitro-2-4 phénylhydrazone F. : 176°.

**7° Action du vinyl butyléther (fixation du groupement éther-oxyde).** — Les éthers vinyliques à double liaison nucléophile s'additionnent sans aucun catalyseur aux alcoylgermanes avec d'excellents rendements.

Nous n'avons pas observé de réactions secondaires et de polymérisation notable. Cette réactivité remarquable des éthers vinyliques a permis de synthétiser des germanes fonctionnellement trisubstitués avec un rendement de 70 p. 100.

L'heptylgermane se condense très régulièrement avec trois molécules de vinylbutyléther en 6 heures à 130° et sans catalyseur :



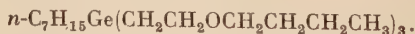
BUTOXYÉTHYLTRIBUTYLGERMANIUM :



Un mélange équimoléculaire de tributylgermane (6 g) et de vinylbutyléther (2,45 g) est chauffé à 130° pendant 8 heures. 6,1 g du dérivé d'addition sont isolés (rdt : 72 p. 100).  $E_{18}$  : 187°-188° ;  $n_D^{20}$  : 1,4570 ;  $d_4^{20}$  : 0,9500. *RM<sub>D</sub>* : Calc. : 99,07. *Tr.* : 98,93.

*Anal.* :  $C_{18}H_{40}OGe$  : Calc. p. 100 : Ge, 21,03 ; M, 345. — *Tr.* : Ge, 20,9 ; M cryosc., 342.

(TRIBUTOXYÉTHYL)HEPTYLGERMANIUM :



5,39 g d'heptylgermane (0,031 mole) et 9,27 g de vinylbutyléther (0,093 mole) sont chauffés à 130°-140°. Après 5 heures on ne note plus aucun reflux.

A la distillation fractionnée, sous 0,4 mm, 1,7 g de têtes de distillation correspondant à un mélange de dérivés mono- et disubstitués sont séparés de la partie centrale correspondant au dérivé trisubstitué : 10,4 g (rdt : 70 p. 100).  $E_{0,4}$  : 180° ;  $n_D^{20}$  : 1,4570 ;  $d_4^{20}$  : 0,9638. *RM<sub>D</sub>* : Calc. : 134,89. *Tr.* : 134,30.

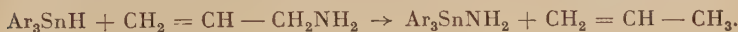
*Anal.* :  $C_{25}H_{54}O_3Ge$  : Calc. p. 100 : Ge, 15,30 ; M, 475. — *Tr.* : Ge, 15,4 ; M cryosc., 470.

8° Action de l'allylamine (fixation du groupement — NH<sub>2</sub>).

— L'allylamine ne s'additionne aux alcoylgermanes qu'en présence de catalyseurs platinés, après un long reflux (14 heures) :



Nous n'avons pas observé la réduction du groupement fonctionnel avec dégagement de propène signalé avec le triphénylstannane <sup>(36)</sup>



## TRIBUTYLGERMYL-3 AMINO-I PROPANE :



Un mélange de 5,3 g de tributylgermane (0,0216 mole), 1,5 g d'allylamine (0,026 mole) et 0,1 cm<sup>3</sup> d'acide chloroplatinique en solution alcoolique 0,1 N sont chauffés à reflux 14 heures. La température du bain extérieur est progressivement portée de 80° à 130°.

Nous obtenons à la distillation sous vide une fraction importante (4,9 g). E<sub>12</sub> : 150°-165°; rendement 74 p. 100 à partir de laquelle nous isolons le dérivé d'addition. E<sub>10</sub> : 161°;  $n_D^{20}$  : 1,4700;  $d_4^{20}$  : 0,9816. RM<sub>D</sub> : Calc. : 86,29. Tr. : 85,84.

Anal. : C<sub>15</sub>H<sub>35</sub>NGe : Calc. p. 100 : Ge, 24,04; N, 4,63; M, 302,4. — Tr. : Ge, 24,15; N, 4,50; M cryosc., 308.

9° Action de l'allylmercaptan (fixation du groupement — SH). — Nous n'avons observé aucune réaction anormale telle que la réduction du groupement fonctionnel dans l'action de l'allylmercaptan sur le tributylgermane. Le dérivé d'addition 1-1 est néanmoins obtenu avec un rendement assez bas même en présence de catalyseurs platinés :



TRIBUTYLGERMYL-3 PROPANETHIOL-I ( $n-C_4H_9$ )<sub>3</sub>GeCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH. — 6,27 g de tributylgermane (0,0256 mole) et 1,98 g d'allylmercaptan (0,0267 mole) chauffés à reflux 15 heures en présence d'acide chloroplatinique (0,2 cm<sup>3</sup> de la solution alcoolique 0,1 N) se condensent avec un rendement de 30 p. 100. E<sub>15</sub> : 150°;  $n_D^{20}$  : 1,4730;  $d_4^{20}$  : 0,9788. RM<sub>D</sub> : Calc. : 91,17. Tr. : 91,45.

Anal. : C<sub>15</sub>H<sub>34</sub>SGe : Calc. p. 100 : Ge, 22,75; S, 10,05. — Tr. : Ge, 22,9; S, 10,2.

10° Action des alcoylgermanes insaturés (formation de digermanes). — Nous avons observé après quelques heures de reflux en présence d'amianté platiné, l'addition quasi quantitative du triéthyl-

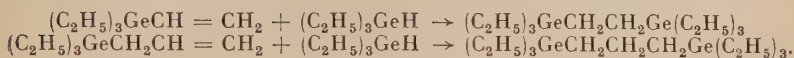
DÉRIVÉS D'ADDITION DES HYDRURES D'ALCOYLGERMANIUM  
AVEC LES COMPOSÉS ÉTHYLÉNIQUES

*Tableau récapitulatif.*

Dérivé insaturé	Dérivé d'addition	E (° C)
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$ Acrylonitrile	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ $(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	225-227/760 152/11 168-169/11 193-194/11 140/0,4 75/0,4
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{CN}$ Cyanure d'allyle	$(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	128/0,6
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ Acide acrylique	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	158-160/10 140-142/0,5 F : 31°
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOCH}_3$ Acrylate de méthyle	$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3)_2$ $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	150-154/18 175-178/17 153-155/0,8 112-113/1
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ Acrylate d'éthyle	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	122-124/0,5
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ Alcool allylique	$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	175-180/20 153-155/3
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$ Acroléine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	129-131/17 125-128/1
$\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$ Aldéhyde crotonique	$(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\text{Ge} - \text{CH} - \text{CH}_2\text{CHO}$ H      CH <sub>3</sub>	139-140/10
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COCH}_3$ Vinylméthylcétone	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Ge}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3)_2$	121/12 155-156/0,4
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ Vinylbutyléther	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{Ge}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_3$	187-188/18 180/0,4
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{NH}_2$ Allylamine	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	161/10
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{SH}$ Allylmercaptan	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	150/15
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCH} = \text{CH}_2$ Triéthylvinylgermanium	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	275/760
$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{GeCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ Triéthylallylgermanium	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	128-129/1,4
$\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ Octène	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	143/17



vinylgermanium et du triéthylallylgermanium sur le triéthylgermane <sup>(11)</sup> :



La synthèse du *bis*(triéthylgermyl)-1,2 éthane a d'autre part été obtenue par action directe de l'acétylène sur  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeH}$  avec formation transitoire de triéthylvinylgermanium qui fixe une molécule supplémentaire d'hydrure. Cf. chapitre II-II.

## II. — Action des dérivés acétyléniques sur les hydrures d'alcoylgermanium.

En l'absence de catalyseurs la réactivité des hydrures d'alcoylgermanium vis-à-vis de la triple liaison acétylénique paraît plus faible que celle des stannanes et assez comparable à celle des silanes isologues.

Mais en présence d'acide chloroplatinique  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  en solution alcoolique 0,1 N. L'addition de ces hydrures sur la triple liaison des alcynes vrais se fait avec des rendements sensiblement quantitatifs <sup>(3)</sup>.

La réaction du type anti-Markownikoff :



constitue une méthode générale pour la préparation des composés organiques du germanium renfermant un groupement vinyl substitué.

Nous avons fait réagir sur les trialcoylgermanes  $\text{R}_3\text{GeH}$  en présence d'acide chloroplatinique, l'acétylène, le phénylacétylène, l'hexyne-1, le tributyléthynylgermanium, l'alcool propargylique et le diméthyléthynylcarbinol.

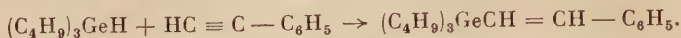
Nous opérons sur des quantités équimoléculaires de réactifs de l'ordre de 0,03 à 0,04 mole en présence de 0,1  $\text{cm}^3$  d'une solution 0,1 N d'acide chloroplatinique dans l'alcool éthylique ou isopropylique, sous azote.

**1° L'acétylène** que l'on fait dégager bulle à bulle dans 8,8 g de triéthylgermane à 100° en présence de 0,1  $\text{cm}^3$  d'une solution alcoolique d'acide chloroplatinique réagit en deux temps. Le triéthylvinylgermanium tout d'abord formé se condense avec une nouvelle molécule d'hydrure pour donner un digermane saturé : le *bis*(triéthylgermyl)-1,2 éthane ;  $E_{760} : 275^\circ$  (rdt : 75 p. 100) :



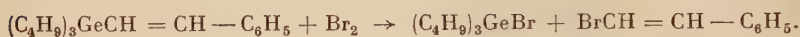
1,1 g de triéthylvinylgermanium ont été également isolés.

2° Le **phénylacétylène** réagit sur  $(C_4H_9)_3GeH$  dès la température ordinaire en présence de catalyseur. La réaction est exothermique :



Après 2 heures de chauffage à  $100^\circ$  le tributyl  $\beta$ -stryrylgermanium est obtenu quantitativement alors qu'en l'absence de catalyseur et malgré un reflux prolongé à  $160^\circ$  le rendement moyen de cette addition ne dépasse pas 35 p. 100.

L'action du brome en solution dans le bromure d'éthyle à  $-50^\circ$  ne conduit pas au dérivé d'addition attendu mais au clivage de la liaison  $Ge - C$  :



Cette réaction prouve la structure linéaire des dérivés d'addition.

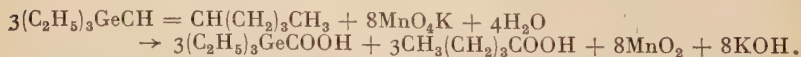
Une réaction d'addition a été observée dans des conditions à peu près identiques sur le tributylvinylgermanium <sup>(51)</sup>. La présence du radical phényle doit affaiblir considérablement la liaison  $Ge - C$ .

3° L'**hexyne-1** s'additionne facilement au triéthylgermane. La réaction est très exothermique en présence du catalyseur :

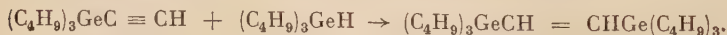


Le triéthylhexène-1-ylgermanium est obtenu quantitativement après chauffage du mélange 2 heures à  $100^\circ$ .

L'action d'une solution hydro-acétonique de permanganate de potassium à 5 p. 100 provoque la rupture oxydante de la double liaison avec formation d'une part de pentanoïque et d'autre part d'acide triéthylgermylformique ; ce dérivé assez impur  $E_{20} : 145^\circ-148^\circ$  donne au spectre infra-rouge la bande  $C = O$  acide à  $1\,720\text{ cm}^{-1}$  :



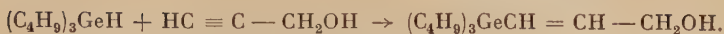
4° Le **tributyléthynylgermanium** récemment préparé <sup>(52)</sup> fixe quantitativement vers  $200^\circ$  une molécule de tributylgermane et conduit au *bis*(tributylgermyl)-1,2 éthylène, digermane insaturé :



5° L'**alcool propargylique** se fixe sur le tributylgermane ; la réaction démarre vers  $70^\circ$ . Le tributylgermyl-3 propène-2 ol-1 est isolé avec un rendement de 80 p. 100 après 6 heures de chauffage à  $100^\circ$  :

<sup>(51)</sup> P. MAZEROLLES et M. LESBRE, *C. R. Acad. Sci.*, 1959, 248, 2018.

<sup>(52)</sup> P. MAZEROLLES, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 856.

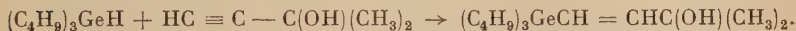


Nous avons procédé à l'hydrogénation catalytique de ce composé : 4,3 g de  $\text{Bu}_3\text{GeCH} = \text{CHCH}_2\text{OH}$  en solution dans 40 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95° sont hydrogénés à la température ordinaire (21°) sous 748 mm de mercure en présence de nickel de Raney. L'absorption est de 360 cm<sup>3</sup> en 25 minutes, ce qui correspond à la quantité théorique.

Après avoir chassé le solvant nous recueillons avec un rendement quasi quantitatif l'alcool saturé  $\text{Bu}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .  $E_{0,5}$  : 115°;  $n_D^{20}$  : 1,4712;  $d_4^{20}$  : 0,9993 sensiblement identique au composé que nous avons obtenu par l'action de l'alcool allylique sur  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{GeH}$ .

6° Le diméthyléthynylcarbinol préparé suivant Coffman<sup>(53)</sup> se fixe facilement sur un trialkylgermane en donnant l'alcool éthylique tertiaire correspondant : le méthyl-2 tributylgermyl-4 propène-3-ol-2 (rdt : 90 p. 100).

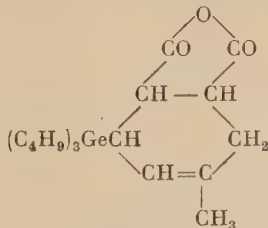
La réaction démarre vers 50°, elle est exothermique :



Le réactif de Denigès donne sur ce dérivé la réaction caractéristique des alcools tertiaires. Cet alcool déshydraté par  $\text{POCl}_3$  au sein de la pyridine conduit au diène dérivé de l'isoprène :



le méthyl-2 tributylgermyl-4 butadiène-1,3 (rdt : 60 p. 100). Ce diène a été caractérisé par condensation avec l'anhydride maléique en solution benzénique. Ce philodiène conduit à l'anhydride :



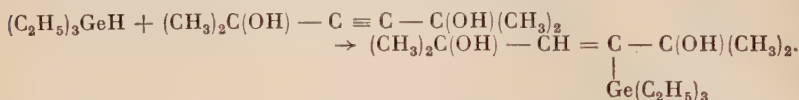
qui est un liquide extrêmement visqueux, très réfringent.  $E_2$  : 193°;  $n_D^{20}$  : 1,500;  $d_4^{20}$  : 1,125.  $\text{RM}_D$  : Calc. : 107,03. Tr. : 106,94.

Anal. :  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{Ge}$  : Calc. p. 100 : Ge, 17,65; M, 409. — Tr. : Ge, 17,8; M cryosc., 415.

(53) D. D. COFFMAN, *Org. Synth.*, 1940, 20, 40.

Petrov avait obtenu un rendement quantitatif dans la déshydratation sur  $\text{HKSO}_4$  d'un alcool isologue du silicium <sup>(54)</sup>. Un alcool tertiaire acétylénique du germanium déshydraté par  $\text{POCl}_3$  a conduit à un ényne <sup>(55)</sup>.

7° Le diméthyl-2,5 hexyne-3 diol-2,5 préparé par condensation de l'acétone sur le dimagnésien de l'acétylène s'additionne au triéthylgermane en présence du même catalyseur avec un rendement de 40 p. 100 après 5 heures de chauffage à 140° (sans solvant) :



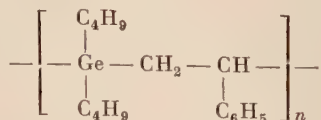
Le diméthyl-2,5 triéthylgermyl-3 hexène-3 diol-2,5 est le premier glycol éthylénique connu renfermant du germanium.

Il est à noter que l'addition des alcoylgermanes sur une triple liaison non terminale se fait généralement avec de moins bons rendements.

Nous avons également étudié l'action des di et monoalcoylgermanes sur les dérivés acétyléniques vrais.

Parmi les dihydrures, le dibutylgermane s'additionne à 100° à une molécule de phénylacétylène.

Le dibutylstyrylgermane  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Ge}(\text{H})\text{CH} = \text{CHC}_6\text{H}_5$  ainsi formé se condense sur lui-même par chauffage prolongé pour donner comme dans le cas du stannane isologue <sup>(36)</sup> un polymère qui se présente sous forme d'une huile visqueuse jaune :



Anal.  $(\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Ge})_n$  : Calc. p. 100 : C, 66,04 ; H, 9,0 ; Ge, 24,25. — Tr. : 65,60 ; H, 8,73 ; Ge, 25,0.

L'heptylgermane  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{GeH}_3$  fixe à 200° trois molécules d'heptyne-1 pour former un tétraalcoylgermanium renfermant trois groupements vinylsubstitués.

L'heptyltri(heptène-1 yl)germanium ainsi obtenu avec un excellent rendement est très stable thermiquement.

La structure de tous ces dérivés d'addition contrôlée par spectroscopie infra-rouge nous a permis de noter l'influence de l'atome de germanium sur la position de la bande d'absorption de la double liaison en

<sup>(54)</sup> A. D. PETROV, *Angew. Chem.*, 1958, **70**, n° 16, 512.

<sup>(55)</sup> P. MAZEROLLES, *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **251**, 2041.

TABLEAU

*Dérivés d'addition des hydrures d'alcoylgermanium avec les composés acétyléniques.*

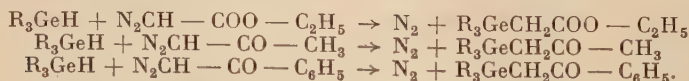
	E. (°C)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	C		H		Ge	
				calc.	tr.	calc.	tr.	calc.	tr.
$(C_4H_9)_3GeCH = CHC_2H_5$	127/0,2	1,5140	1,0221	69,20	68,91	9,87	9,75	20,91	20,7
$(C_2H_5)_3GeCH = CH(C_2H_5)_3CH_3$	102/10	1,4623	0,9655	59,32	60,02	10,79	10,82	29,90	29,7
$(C_4H_9)_3GeCH = CHGe(C_4H_9)_3$	150/0,2	1,4798	0,9958	66,76	60,98	10,98	10,96	28,25	28,0
$(C_4H_9)_3GeCH = CHCH_2OH$	105/12	1,4780	1,0080	59,85	59,85	10,71	10,60	24,12	23,95
$(C_4H_9)_3GeCH = CHC(OH)(CH_3)_2$	120/1	1,4731	0,9811	62,05	62,30	11,00	11,07	22,06	22,1
$(C_4H_9)_3GeCH = CH - C(CH_3) = CH_2$	98/1,3	1,4825	0,9585	65,64	65,02	11,02	11,03	23,34	23,10
$(CH_3)_2C(OH) - CH - C(OH)(CH_3)_2$	133/0,6	F. 70°	—	55,49	55,49	9,98	9,70	23,99	23,8
$(C_7H_{15})Ge(CH = CH(C_2H_5)_3)_3$	174/0,4	1,4798	0,9194	—	—	11,75	11,70	15,66	15,5



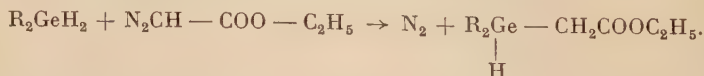
position  $\alpha$  de cet hétéroatome ( $1\,610\text{ cm}^{-1}$ ) abaissée par rapport à sa position habituelle,  $1\,657\text{ cm}^{-1}$  (cis),  $1\,673\text{ cm}^{-1}$  (trans). Différents types de ces nouveaux composés sont consignés dans le tableau ci-joint.

### III. — Condensation des hydrures d'alcoylgermanium avec les diazodérivés.

Dans tous les dérivés d'addition signalés jusqu'à maintenant le groupement fonctionnel est fortement fixé en position  $\beta$  par rapport à l'atome de germanium. Il peut être avantageux d'avoir des composés  $\alpha$  substitués afin d'étudier leur stabilité vis-à-vis des réactifs nucléophiles notamment. En ce cas, il est très commode de condenser les germanes à température peu élevée avec les diazodérivés aliphatiques ; méthode que M. Lesbre <sup>(48)</sup> a récemment préconisée sur les dérivés isologues de l'étain. Si l'action du diazométhane n'a pas été étudiée systématiquement les tétraalcoylgermaniums mixtes étant obtenus généralement avec des rendements moyens, par contre l'action du diazoacétate d'éthyle, de la diazoacétone et de la diazoacétophénone sur les alcoylgermanes en présence de poudre de cuivre en solution étherée ou benzénique, nous a permis d'obtenir avec des rendements atteignant parfois 50 p. 100 des dérivés organiques du germanium fonctionnellement substitués d'un type nouveau :



L'action du diazoacétate d'éthyle sur les dialcoylgermanes nous a conduit aux monoesters renfermant une liaison  $\text{Ge} - \text{H}$  :



**Action du diazoacétate d'éthyle.** *a)* Sur les trialcoylgermanes  $\text{R}_3\text{GeH}$ . — TRIÉTHYL(CARBOÉTHOXYMÉTHYL)GERMANIUM :



A 6,8 g de triéthylgermane (0,042 mole) on a ajouté goutte à goutte, sous agitation mécanique 7,18 g de diazoacétate d'éthyle (0,063 mole) en solution dans 20 cm<sup>3</sup> de benzène. On n'observe aucune réaction même à chaud. Une pincée de poudre de cuivre déclenche vers 60° un dégagement gazeux qui se poursuit pendant 1 heure. On chauffe ensuite à reflux 3 heures. A la distillation on récupère 1,4 g d'hydrures et à 125°-126° sous 31 mm, 3,80 g (rdt : 37 p. 100) de liquide jaune clair à

odeur agréable que l'on peut redistiller à la pression atmosphérique sans décomposition.  $E_{760}$  : 222°-224°.

*Anal.* :  $C_{10}H_{22}O_2Ge$  : Calc. p. 100 : C, 48,64; H, 8,98; Ge, 29,4; M, 246,8. — *Tr.* : C, 48,25; H, 8,58; Ge, 29,2; M cryosc., 244.

TRIBUTYL(CARBOÉTHOXYMÉTHYL)GERMANIUM :



A 5,75 g de tributylgermane (0,023 mole) on ajoute peu à peu 4,07 g de diazoacétate d'éthyle (0,035 mole) en solution dans 20 cm<sup>3</sup> de toluène. La réaction démarre vers 60° en présence de poudre de cuivre.

On recueille 3,05 g (rdt : 40 p. 100) de liquide jaune clair peu mobile.  $E_{10}$  : 160°-165°;  $n_D^{20}$  : 1,4590;  $d_4^{20}$  : 1,0271.

*Anal.* :  $C_{16}H_{34}O_2Ge$  : Calc. p. 100 : C, 58,04; H, 10,27; Ge, 21,93; M, 331. — *Tr.* : C, 57,81; H, 10,16; Ge, 21,7; M cryosc., 326.

7,65 g du même ester ont été obtenus par traitement du tributylgermane (11,26 g : 0,046 mole) en milieu benzénique par un grand excès de diazoacétate d'éthyle (13,74 g : 0,120 mole), en présence de poudre de cuivre, après cinq heures de reflux (rdt : 50 p. 100).

TRIAMYL(CARBOÉTHOXYMÉTHYL)GERMANIUM :



Dans les mêmes conditions expérimentales à partir de 7,6 g de triamylgermane on isole 3,5 g de l'ester, dérivé de condensation (rdt : 35 p. 100).  $E_{14}$  : 188°.

*Anal.* :  $C_{18}H_{40}O_2Ge$  : Calc. p. 100 : Ge, 19,46; M, 373. — *Tr.* : Ge, 19,2; M. cryosc., 366.

b) Sur les dialcoylgermanes  $R_2GeH_2$ . — DIBUTYL(CARBOÉTHOXYMÉTHYL)GERMANE  $(n-C_4H_9)_2Ge(H)CH_2COOC_2H_5$ . — On fait réagir 8,5 g de dibutylgermane (0,045 mole) et 16 g de diazoacétate d'éthyle (0,140 mole) en solution dans 30 cm<sup>3</sup> de benzène. La réaction se déclenche à 65° en présence de poudre de cuivre : dégagement abondant. On chauffe 8 heures à 100°.

A la distillation nous recueillons deux fractions importantes.

La première 3,5 g vers 130°-135° sous 12 mm (dérivé monosubstitué), la deuxième 4,8 g aux environs de 190° sous 12 mm (dérivé disubstitué).

La première fraction conduit après nouvelle rectification au monoester renfermant une liaison Ge — H.  $E_{12}$  : 132°-134°;  $n_D^{20}$  : 1,4540;  $d_4^{20}$  : 1,0521.  $RM_D$  : Calc. : 71,24. *Tr.* : 70,76 (rdt : 28 p. 100).

*Anal.* :  $C_{12}H_{25}O_2Ge$  : Calc. p. 100 : Ge, 26,40; M, 274,9. — *Tr.* : Ge, 26,2 M cryosc., 272.

Par contre le diester n'a pu être isolé pur à partir de la deuxième fraction.

**Action de la diazoacétone.** — La diazoacétone a été préparée par action du chlorure d'acétyle sur une solution étherée de diazométhane <sup>(56)</sup>.

**TRIÉTHYLGERMYLACÉTONE**  $(C_2H_5)_3GeCH_2COCH_3$ . — 8 g de triéthylgermane (0,05 mole) réagissent sur 8 g de diazoacétone ( $E_{13}$  : 49° (0,095 mole) dans 15 cm<sup>3</sup> d'éther en présence de poudre de cuivre. La réaction démarre à 30°. On fait bouillir à reflux 8 heures.

On recueille 1,2 g de  $(C_2H_5)_3GeH$  et 3,2 g de liquide jaune mobile à légère odeur (rdt : 30 p. 100).  $E_{20}$  : 111°;  $n_D^{20}$  : 1,4604;  $d_4^{20}$  : 1,0763.  $RM_D$  : Calc. : 55,69. Tr. : 55,22.

*Anal.* :  $C_9H_{20}OGe$  : Calc. p. 100 : C, 49,84; H, 9,29; Ge, 33,48; M, 216,8. — Tr. : C, 50,41; H, 9,00; Ge, 33,2; M cryosc., 219.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F. : 105°.

**ACTION DE LA DIAZOACÉTOPHÉNONE.** — La diazoacétophénone a été préparée par action du chlorure de benzoyle sur une solution étherée de diazométhane à — 5° <sup>(57)</sup>.

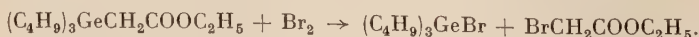
**TRIÉTHYLGERMYLMÉTHYL-PHÉNYLCÉTONE**  $(C_2H_5)_3GeCH_2COC_6H_5$ . — 5,48 g de triéthylgermane (0,034 mole) réagissent sur 3,64 g de diazoacétophénone (0,025 mole) dans un mélange benzène-éther avec de la poudre de cuivre comme catalyseur. On fait bouillir à reflux 8 heures. On recueille à la distillation 2,2 g de liquide jaune brun assez visqueux.  $E_3$  : 135°.

*Anal.* :  $C_{14}H_{22}OGe$  : Calc. p. 100 : Ge, 26,03; M, 278,9. — Tr. : Ge, 26,5; M cryosc., 275.

Rdt : 31 p. 100 par rapport au diazodérivé.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone : F. : 218°-220° (déc.).

Les groupements fonctionnels fixés en position  $\alpha$  de l'atome de germanium affaiblissent considérablement la liaison Ge — C de la chaîne aliphatique substituée. C'est ainsi que le brome clive quantitativement la liaison Ge — C du tributyl(carboéthoxyméthyl)germanium :



Après l'addition progressive de la quantité stœchiométrique de brome en solution dans le bromure d'éthyle, la décoloration complète est obtenue après 1 heure de reflux.

<sup>(56)</sup> F. ARNDT et J. AMENDE, *Ber.*, 1928, **61**, 1122.

<sup>(57)</sup> W. BRADLEY et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1928, 1310.

Le clivage de la liaison métal-carbone par les réactifs nucléophiles et par les acides a été également observé sur les silanes <sup>(58)</sup> et les stannanes <sup>(36)</sup> <sup>(48)</sup> <sup>(58 bis)</sup> isologues.

### CHAPITRE III

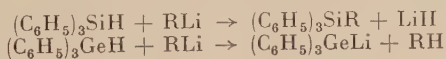
## Action des dérivés organométalliques sur les alcoylgermanes. Synthèse de la liaison Ge—C par action des organo-magnésiens.

Plusieurs auteurs <sup>(59)</sup> <sup>(60)</sup> signalent que le triéthylsilane réagit avec les composés organo-lithiens dans l'éther pour former des silanes tétrasubstitués et de l'hydrure de lithium :



Le triéthylgermane réagit sur le butyllithium en milieu étheré de façon très différente, il n'y a pas de réaction d'alcoylation mais formation de  $(C_2H_5)_3GeLi$  avec un rendement inférieur à 10 p. 100 <sup>(61)</sup>.

Gilman et Gerow <sup>(62)</sup> étudiant comparativement les réactions du triphénylsilane et du triphénylgermane signalent une grande différence dans le cours de la réaction avec les dérivés organo-lithiens :



avec le butyllithium notamment, la formation de triphénylgermyllithium est quantitative.

Il importe de noter la grande différence de comportement entre le triphénylgermane et le triéthylgermane. Il semblerait que la présence de radicaux alcoyles électropositifs diminue l'électronégativité globale du groupement  $R_3Ge$  dans les trialcoylgermanes.

Nous avons étudié pour notre part le comportement des hydrures d'alcoylgermanium vis-à-vis des organo-magnésiens dans l'éther éthylique, l'oxyde de butyle et le tétrahydrofuranne. Dans les deux premiers solvants, il n'y a pratiquement pas de réaction. Par contre,

<sup>(58)</sup> J. R. GOLD, L. H. SOMMER et F. C. WITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2874.

<sup>(58 bis)</sup> G. J. M. VAN DER KERK et J. G. A. LUIJTEN, *J. Appl. Chem.*, 1956, **6**, 93.

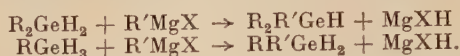
<sup>(59)</sup> H. GILMAN et S. P. MASSIE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1128.

<sup>(60)</sup> R. N. MEALS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1880.

<sup>(61)</sup> M. B. HUGHES, *Thèse Iowa State College*, 1958.

<sup>(62)</sup> H. GILMAN et C. W. GEROW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 5435.

au sein du tétrahydrofuranne et après un long reflux, nous avons observé une réaction d'alcoylation déjà signalée dans le cas des alcoylsilanes <sup>(61)</sup> :

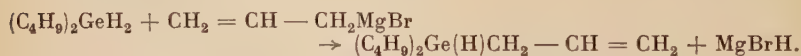


Les rendements sont en général très bas avec les magnésiens normaux tels que le bromure d'amyl- et le bromure de butylmagnésium.

L'amylermane  $C_5H_{11}GeH_3$  a donné en présence d'un excès de bromure d'amylermagnésium après 72 heures de reflux un rendement de 12 p. 100 en  $(C_5H_{11})_2GeH_2$ .  $E_{19}$  :  $102^\circ$ . I.-R. bande Ge — H :  $2\,032\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des dihydrures.

La réaction d'alcoylation est par contre beaucoup plus importante avec certains magnésiens actifs (chlorures d'allyl- et benzyl-magnésium).

**Action du chlorure d'allylmagnésium.** — Dibutylallylgermane ( $n\text{-}C_4H_9$ )<sub>2</sub>Ge(H)CH<sub>2</sub> — CH = CH<sub>2</sub> :



Le chlorure d'allylmagnésium est préparé suivant Gilman <sup>(63)</sup> ; 6,12 g de chlorure d'allyle (0,08 mole) dans 60 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne sont additionnés à 9,72 g (0,4 atome) de magnésium en fines tournures en suspension dans 20 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne ; après 3 heures de reflux le magnésien est décanté.

Ce magnésien est ajouté peu à peu à 5,6 g (0,030 mole) de dibutylgermane ( $n\text{-}C_4H_9$ )<sub>2</sub>GeH<sub>2</sub> en solution dans 15 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofuranne ; on ajoute ensuite 0,1 g de chlorure cuivreux anhydre. Le magnésien noircit ; on porte à reflux 48 heures, on hydrolyse et décante la couche organique, la couche aqueuse est extraite à l'éther. Les fractions organiques réunies sont séchées sur CaCl<sub>2</sub> et distillées.

Après avoir chassé le solvant nous récupérons 1,4 g de  $(C_4H_9)_2GeH_2$  ;  $E_{14}$  :  $51^\circ\text{--}52^\circ$  puis sont recueillis une fraction intermédiaire (1,2 g).  $E_{14}$  :  $60^\circ\text{--}90^\circ$  et 2,35 g d'un liquide incolore mobile.  $E_{13}$  :  $95^\circ\text{--}96^\circ$  ;  $n_D^{20}$  : 1,4608 ;  $d_4^{20}$  : 0,9702. RM<sub>D</sub> : Calc. : 64,53. Tr. : 64,71. (rdt : 35 p. 100).

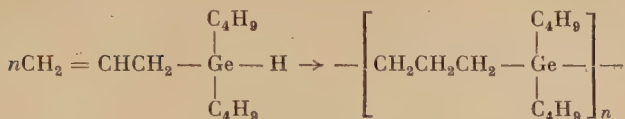
*Anal.* :  $C_{11}H_{24}Ge$  : Calc. p. 100 : C, 57,71 ; H, 10,56 ; Ge, 31,75. — Tr. : C, 57,97 ; H, 10,57 ; Ge, 31,8.

Infra-rouge Ge — H  $2\,012\text{ cm}^{-1}$ , C = C  $1\,630\text{ cm}^{-1}$ .

Ce dérivé chauffé à  $100^\circ$  se condense sur lui-même ; la liaison Ge — H se fixe sur une double liaison d'une molécule voisine avec formation d'un polymère à haut point d'ébullition :

<sup>(63)</sup> H. GILMAN et E. A. ZUECH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 5925.





**Action du chlorure de benzylmagnésium.** — *a)* Sur les dialcoylgermanes. — 0,05 mole de chlorure de benzylmagnésium dans 50 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane réagissent sur 6,94 g de dibutylgermane (0,037 mole) en solution dans 20 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane. Après 48 heures de reflux le magnésien est ensuite hydrolysé et traité de la façon habituelle.

Nous isolons à la distillation 3 g de (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>GeH<sub>2</sub> inchangé. E<sub>760</sub> : 172° et 2,9 g de liquide incolore. E<sub>15</sub> : 150°-160° (rdt : 28 p. 100). Fraction centrale : E<sub>14</sub> : 155° ; Ge p. 100 : Calc. : 26,0. Tr. : 25,0.

Au spectre infra-rouge apparaît la bande Ge — H : 2 009 cm<sup>-1</sup> des monohydrures. Ce dibutylbenzylgermane souillé de dibenzyle ne semble pas très pur.

*b)* Sur les monoalcoylgermanes. — 0,06 mole de chlorure de benzylmagnésium réagissent sur 5,4 g d'heptylgermane (0,031 mole) dans les conditions décrites ci-dessus. On isole avec un rendement de 15 p. 100 une fraction principale. E<sub>1</sub> : 180° ; n<sub>D</sub><sup>20</sup> : 1,514 ; d<sub>4</sub><sup>20</sup> : 1,079 qui correspond à l'heptyldibenzylgermane.

*Anal.* : C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>Ge : Calc. p. 100 : Ge, 20,47 ; M, 355. — Tr. : Ge, 20,9 ; M cryosc., 345.

I.-R. Ge — H 2 014 cm<sup>-1</sup> (léger décalage de la fréquence des monohydrures par suite de l'effet inductif de deux groupements benzyles). L'heptylbenzylgermane formé n'a pu être isolé pur.

L'ACTION DU BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM sur le dibutylgermane dans les mêmes conditions expérimentales nous a permis d'isoler avec un rendement de 20 p. 100 :

(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Ge — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> impur souillé de diphenyle E<sub>9</sub> : 140° : Ge, p. 100.

H  
|  
Calc. : 27,43. Tr. : 26,5.

I.-R. bande Ge — H 2 015 cm<sup>-1</sup> (monohydrures).

La synthèse des germanes mixtes sera vraisemblablement plus avancée à partir des nouveaux halogéno-hydrures d'alcoylgermanium : R<sub>2</sub>XGeH et RXGeH<sub>2</sub> et des organomagnésiens correspondants.

Néanmoins cette nouvelle méthode de synthèse de la liaison Ge — C par action des organomagnésiens actifs sur les alcoylgermanes paraît

être d'un haut intérêt car elle prouve qu'il est possible d'obtenir une réaction d'alcoylation notable malgré la haute électronégativité du germanium.

## CHAPITRE IV

### Réactivité de la liaison Ge — H dans les alcoylgermanes.

La grande réactivité et la labilité de la liaison Ge — H ont été déjà mises en évidence dans la synthèse de nombreux germanes fonctionnellement substitués.

Nous avons étudié l'addition des hydrures d'alcoylgermanium sur les liaisons insaturées carbone-carbone ainsi que leur condensation avec les diazodérivés.

Nous avons d'autre part observé des réactions d'alcoylation par action des organomagnésiens actifs dans le tétrahydrofuranne, qui peuvent s'interpréter par la rupture de la liaison Ge — H avec apparition d'un ion hydrure.

Nous allons étudier dans ce chapitre les réactions des hydrures d'alcoylgermanium sur un certain nombre de dérivés minéraux ou organiques (principalement des dérivés halogénés).

L'action réductrice des hydrures d'alcoylgermanium peut être interprétée en considérant que l'hydrogène fixé au germanium se comporte comme un réactif nucléophile, toutes ces réactions de réduction ayant en commun le fait que l'hydrogène remplace un élément électronégatif.

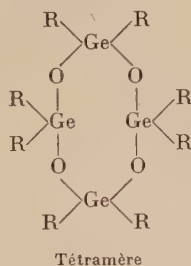
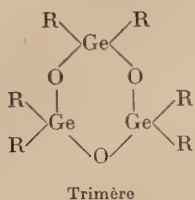
Cependant certaines anomalies constatées dans le comportement chimique des hydrures d'alcoylgermanium et, notamment une réactivité remarquablement faible vis-à-vis de certains réactifs polaires (tels que les hydracides et bases en solution aqueuse) peuvent être expliquées par la haute électronégativité du germanium.

#### I. — Réactions d'oxydation.

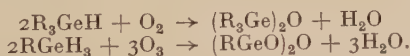
Les hydrures d'alcoylgermanium sont beaucoup moins oxydables que les alcoylstannanes isologues. Leur sensibilité aux agents oxydants est plutôt comparable à celle des silanes.

Les trois types d'hydrures  $R_3GeH$ ,  $R_2GeH_2$  et  $RGeH_3$  s'oxydent lentement à l'air. Ils se transforment en oxydes de basicité décroissante  $(R_3Ge)_2O$ ,  $R_2GeO$  et  $(RGeO)_2O$ .

Ces oxydes qui sont également obtenus par hydrolyse alcaline des dérivés halogénés, à partir des hydroxydes instables, se présentent généralement sous forme de polymères cycliques  $(R_2GeO)_n$  :



et  $(RGeO)_2O$  tétramère <sup>(64)</sup> :



Un courant d'oxygène dans l'octylgermane en  $C_8H_{17}GeH_3$  transforme rapidement ce dérivé en un liquide d'une grande viscosité qui se prend en masse. L'oxyde obtenu  $(n-C_8H_{17}GeO)_2O$  Ge p. 100 : Calc. : 34,63; Tr. : 34,8 se présente sous forme de poudre blanche microcristalline infusible déc. :  $400^\circ$ , insoluble dans l'eau et peu soluble dans la soude 4 N (vraisemblablement à cause de la longue chaîne organique). L'acide chlorhydrique concentré le convertit en trichlorure  $n-C_8H_{17}GeCl_3$ .

Le permanganate de potassium en solution acétonique convertit partiellement le triéthylgermane en oxyde  $((C_2H_5)_3Ge)_2O$  (rdt : 28 p. 100 <sup>(65)</sup>).

## II. — Action des acides.

a) **Hydracides.** — Anderson <sup>(65)</sup> signale que le triéthylgermane est aisément converti en chlorure de triéthylgermanium par l'acide chlorhydrique à reflux.

Selon Schott et Harzdorf <sup>(66)</sup> le triéthylgermane subit la solvolysé acide comme le triéthylsilane. Ces auteurs ne précisent pas les conditions expérimentales.

<sup>(64)</sup> L. V. JONES, *Diss. Abstr.*, 1953, **13**, 308.

<sup>(65)</sup> H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 326.

<sup>(66)</sup> V. G. SCHOTT et C. HARZDORF, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1960, **307**, 105.

Le triphénylgermane est également transformé en halogénure de triphénylgermanium par action des hydracides <sup>(22)</sup> :



En opposition à ces résultats West <sup>(32)</sup> prépare le triphénylgermane et le diméthylgermane par réduction des halogénures et sulfures correspondant par le zinc amalgamé et l'acide chlorhydrique 12 N en milieu alcoolique ou étheré.

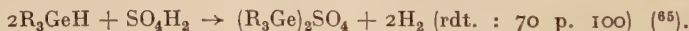
Nous avons pour notre part constaté une très faible réactivité des hydrures d'alcoylgermanium avec les hydracides même aux plus fortes concentrations.

4 g de  $(n-C_4H_9)_2GeH_2$  sont traités par 10 cm<sup>3</sup> d'acide bromhydrique en solution aqueuse à 60 p. 100. Après 4 heures de chauffage à léger reflux et vigoureuse agitation 3,2 g de dibutylgermane :  $E_{760} : 172^\circ$  ;  $n_D^{20} : 1,4428$ , sont retrouvés inchangés.

L'acide chlorhydrique anhydre ne réagit sur l'amygermane et le dibutylgermane qu'en présence de catalyseur  $(AlCl_3)$ .

Le triéthylsilane est clivé par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique 2,1 N <sup>(67)</sup> et les alcoylstannanes sont convertis quantitativement en chlorures en solution étherée à la température ordinaire <sup>(36)</sup>.

**b) Acides minéraux oxygénés.** — L'ACIDE SULFURIQUE concentré (36 N) réagit lentement à froid sur les alcoylgermanes avec dégagement d'hydrogène :



L'acide sulfurique réagit avec plus de facilité sur les dialcoylgermanes. 0,371 g de  $(C_4H_9)_2GeH_2$  traité par un excès de  $SO_4H_2$  dégagent à l'appareil de Zéréwitinoff 75,6 cm<sup>3</sup> d'hydrogène à 20° (70,43 cm<sup>3</sup> ramenés à 0°), ce qui correspond à 80 p. 100 de la quantité théorique.

L'ACIDE NITRIQUE agit facilement. L'acide fumant attaque les alcoylgermanes hydrogénés avec violence. Les trihydrures explosent à son contact. L'action du mélange sulfonitrique qui provoque la minéralisation et l'oxydation quantitative en  $GeO_2$  est mise à profit pour le dosage pondéral du germanium.

**ACIDE BENZÈNE SULFONIQUE.** — Dans le toluène et à reflux (6 heures) l'acide benzène sulfonique réagit lentement sur le triéthylgermane avec dégagement d'hydrogène :



Le benzène sulfonate de triéthylgermanium est isolé avec un rende-

<sup>(67)</sup> A. TAKETA, M. KUMADA et K. TARAMA, *Bull. Inst. Chem. Research Kyoto Univ.*, 1953, **31**, 260.

ment de 70 p. 100. C'est un solide qui cristallise en aiguilles blanches.  $E_{1,3}$  : 160°. F. : 38°. Ge p. 100 : Calc. : 22,93. Tr. : 22,7.

Une réaction analogue est signalée sur le triéthylsilane <sup>(68)</sup>.

L'ACIDE BORIQUE qui réagit sur les trialcoylsilanes <sup>(69)</sup> en présence d'halogénures de nickel, cobalt, paladium et platine (rdt : 90-95 p. 100) n'a donné aucune réaction avec le triéthylgermane en présence de chlorure de nickel anhydre.

c) **Acides organiques.** — En accord avec Anderson nous n'avons noté aucune réaction entre les hydrures d'alcoylgermanium et l'acide acétique glacial sans solvant ou en solution dans l'éther ou l'oxyde de butyle.

L'acide formique est également sans action.

Il est à signaler que le tripropylstannane et l'acide acétique réagissent au sein de l'éther bouillant (rdt : 66 p. 100) <sup>(36)</sup>.

L'acide acrylique réagit sur les trialcoylstannanes comme un acide saturé ; il y a formation d'acrylate de trialcoylétain avec des rendements de 83 p. 100 maximum <sup>(36)</sup>. Les alcoylgermanes réagissent différemment ; il y a addition sur la double liaison de l'acide acrylique (voir chap. II).

Les acides forts  $C_3F_7COOH$ ,  $C_2F_5COOH$  réagissent quantitativement sur le triéthylgermane <sup>(65)</sup> :



Les acides fluoroacétiques  $CF_3COOH$ ,  $CHF_2COOH$  et  $CH_2FCOOH$  convertissent  $(C_2H_5)_3GeH$  en ester correspondant avec des rendements de 95 p. 100, 60 p. 100 et 20 p. 100 respectivement <sup>(65)</sup>.

Par contre les acides trichloroacétique, tribromoacétique et mono-iodoacétique sont réduits par  $(C_2H_5)_3GeH$  en acide acétique (rdt : 80-94 p. 100) <sup>(65)</sup>.

Nous avons obtenu une réaction semblable entre l'hexylgermane et l'acide trichloroacétique.

A 120° nous obtenons la réduction de l'acide trichloroacétique avec un rendement de 80 p. 100 :



Un dégagement d'hydrogène a été également mesuré mais il ne dépasse pas 10 p. 100 de la quantité théorique.

Le comportement différent des acides trifluoroacétique d'une part et trichloro tribromo- et iodoacétique d'autre part peut s'expliquer par la valeur des énergies des liaisons. C — F : 107 kcal/mol. ; C — H : 87 ; C — Cl : 67 ; C — Br : 54 ; C — I : 46 <sup>(65)</sup>.

<sup>(68)</sup> N. DUFFAUT, R. CALAS et B. MARTEL, *Bull. Soc. Chem.*, 1960, 596.

<sup>(69)</sup> B. N. DOLGOV, Yu. I. KHUBODIN et N. P. KHARITONOV, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1958, 122, n° 4, 607.



### III. — Action des bases.

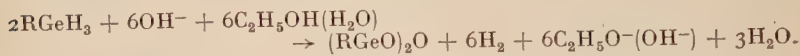
Fuchs et Gilman <sup>(30)</sup> signalent que le trihexylgermane ne donne aucun dégagement d'hydrogène par action de la potasse alcoolique tandis que dans les mêmes conditions le triphénylgermane en donne.

Dans une étude récente sur la solvolysé alcaline des trialcoylsilanes, germanes et stannanes, Schott et Harzdorf <sup>(66)</sup> signalent que la liaison Sn — H est très sensible, la liaison Si — H un peu moins et la liaison Ge — H extrêmement résistante à l'hydrolyse alcaline.

Nous avons pour notre part constaté que les alcoylgermanes des trois types ne réagissent pas de façon notable avec la soude aqueuse à 20 p. 100.

Par contre, un monoalcoylgermane confronté avec la potasse alcoolique à 30 p. 100 donne à 80° un dégagement lent et régulier d'hydrogène.

C'est ainsi que 0,203 g de  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{GeH}_3$  traité par un excès de potasse alcoolique à 30 p. 100 donne après 15 heures de chauffage à 80°, 89,3 cm<sup>3</sup> d'hydrogène mesurés à l'appareil de Zéréwitinoïff à 21° ce qui correspond à 0° à 82,92 cm<sup>3</sup> (97,7 p. 100 de la quantité théorique) :



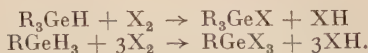
Une molécule de trihydrure d'alcoylgermanium dégage ainsi 3 molécules d'hydrogène.

La réaction est un peu plus paresseuse avec les dihydrures.

### IV. — Action des halogènes.

Les hydrures d'alcoylgermanium réagissent vigoureusement avec les halogènes.

L'hydrogène est remplacé par les éléments plus électronégatifs : chlore, brome, iode :



La liaison Ge — C étant respectée en l'absence de catalyseur l'action du brome ou de l'iode en solution dans les solvants organiques (bromure d'éthyle,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , etc.) permet d'isoler les halogénures d'alcoylgermanium quantitativement et dans un excellent état de pureté.

L'action de l'iode pulvérisé sur un excès de dialcoylgermane  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{GeH}_2$  ou de monoalcoylgermane  $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{GeH}_3$  à 0° conduit aux iodoalcoylgermanes à liaison Ge — H du type  $\text{RXGeH}_2$  et  $\text{R}_2\text{XGeH}$  <sup>(77)</sup>.

## V. — Action des chlorures minéraux et chlorures d'acide.

Anderson a étudié les propriétés réductrices du triéthylgermane sur certains sels de métaux de transition. Il réduit les sels de Pt, Pd, Au, Hg, à l'état métallique ;  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  en  $\text{Ti}^{\text{III}}$  ou  $\text{Ti}^{\text{II}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$  en  $\text{V}^{\text{IV}}$  ou  $\text{V}^{\text{III}}$ . Le chlorure de cadmium n'est pas réduit <sup>(65)</sup>.

CHLORURE DE GERMANIUM  $\text{GeCl}_4$ . — Nous avons observé une réduction du chlorure de germanium en 2 stades ( $\text{Ge}^{\text{II}}$  et  $\text{Ge}^0$ ) par le triéthylgermane.

1,37 g de  $\text{GeCl}_4$  (0,0064 mole) sont ajoutés à 4,14 g de triéthylgermane (0,0256 mole). La réaction s'amorce dès la température ordinaire : apparition d'un précipité blanc jaune clair de chlorure germaneux  $\text{GeCl}_2$ . En chauffant progressivement jusqu'à  $130^\circ$ , le précipité de chlorure germaneux vire au jaune puis au brun. On observe un dépôt noir de germanium métallique qui se dépose sur les parois du ballon sous forme de miroir.

Après 8 heures de chauffage à la même température nous recueillons 0,40 g de germanium métallique (0,46 g théorique) et 4,4 g de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCl}$ .  $E_{760}$  :  $175^\circ$  (rdt : 87 p. 100) :



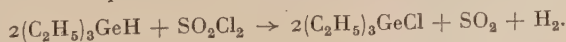
CHLORURE D'ALUMINIUM. — Il est réduit plus difficilement par le tributylgermane. A la température ordinaire, nous observons un faible dégagement d'hydrogène. Un dépôt noir d'aluminium métallique apparaît vers  $130^\circ$ . Après 6 heures à cette température  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{GeCl}$  est recueilli avec un rendement de 75 p. 100 :



TÉTRACHLORURE DE CARBONE. — Nous avons d'autre part obtenu un échange quasi quantitatif hydrogène-halogène entre le tributylgermane et  $\text{CCl}_4$ .

En tube scellé 5,30 g de  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{GeH}$  (0,0216 mole) et 3,40 g de tétrachlorure de carbone (0,0220 mole) sont portés 8 heures à  $220^\circ$ . La distillation fractionnée du mélange permet d'isoler 2,37 g de chloroforme.  $E_{760}$  :  $61^\circ$  (90 p. 100) et 5,50 g de  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{GeCl}$ .  $E_{760}$  :  $267^\circ$ - $268^\circ$  ;  $n_D^{20}$  : 1,467 (rdt : 90 p. 100).

CHLORURE DE SULFURYLE. — Il réagit vigoureusement sur le triéthylgermane dès la température ordinaire. L'halogénéation est quantitative :

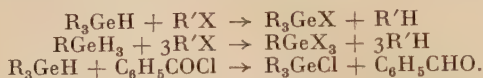


Le triéthylsilane réagit plus lentement à la température d'ébullition du chlorure de sulfuryle (rdt : 78 p. 100) <sup>(70)</sup>.

<sup>(70)</sup> E. FRANNET, C. FRITSCH, A. BAZOUIN et C. ESCLAMADON, *Bull. Soc. Chim.*, 1969, 1480.

## VI. — Action des dérivés organiques halogénés.

A l'inverse des dérivés isologues du silicium qui ne sont clivés par les halogénures organiques <sup>(71)</sup> <sup>(72)</sup> et les chlorures d'acide <sup>(73)</sup> qu'en présence de catalyseurs (généralement du type Friedel et Crafts) les alcoylgermanes sont clivés avec une remarquable facilité en l'absence de tout catalyseur :



Les dérivés halogénés correspondant  $R_3GeX$ ,  $R_2GeX_2$  et  $RGeX_3$  sont obtenus dans la plupart des cas avec un rendement quantitatif.

Les réactions des hydrures d'alcoylgermanium sur les halogénures organiques et autres dérivés organiques halogénés paraissent être des réactions de substitution nucléophile.

a) **Halogénures d'alcoyles.** — Nous avons observé dans ces types de réactions la réactivité croissante de la liaison Ge — H quand on passe des mono- aux di- et aux trihydrures d'alcoylgermanium.

L'iodure de propyle clive  $(C_4H_9)_3GeH$  lentement avec un dégagement de propane. Après un reflux prolongé (3 heures) de l'iodure de propyle en léger excès  $(C_4H_9)_3GeI$  :  $E_{10}$  : 156, est isolé avec un rendement de 95 p. 100. Dans les mêmes conditions expérimentales à partir de  $(i-C_5H_{11})_3GeH$ , nous avons isolé  $(i-C_5H_{11})_3GeI$  pur.  $E_{13}$  : 177°-178°;  $n_D^{20}$  : 1,5002;  $d_4^{20}$  : 1,254.  $RM_D$  : Calc. : 96,71. Tr. 96,84.

*Anal.* :  $C_{15}H_{33}IGe$  : Calc. p. 100 : Ge, 17,58, I, 30,73. — Tr. : Ge, 17,5; I, 30,55.

Avec  $(n-C_5H_{11})_2GeH_2$  la réaction démarre vers 85° après 1 heure de reflux (100°)  $(n-C_5H_{11})_2GeI_2$ .  $E_{0,5}$  : 123°. I p. 100 : Calc. : 54,20. Tr. : 54,0 est isolé avec un rendement de 95 p. 100.

L'iodure de propyle clive  $C_6H_{13}GeH_3$  dès 60°; la réaction très rapide est exothermique. Le dégagement de propane mesurée à l'appareil de Zéréwitinoff, correspond à la formation de triiodure  $C_6H_{13}GeI_3$  avec un rendement de 96 p. 100. La solubilité du propane dans les réactifs peut expliquer ce résultat légèrement inférieur au volume théorique.

Les bromures d'alcoyles réagissent mais à des températures supérieures de 20° en moyenne à celles observées avec les iodures.

Le tributylgermane est clivé vers 125° par le bromure d'heptyle; après 4 heures de chauffage vers 150° pour parfaire la réaction, nous isolons avec un rendement de 95 p. 100  $(C_4H_9)_3GeBr$ .  $E_{12}$  : 144°;  $n_D^{20}$  : 1,4809

<sup>(71)</sup> F. C. WHITMORE, E. W. PIETRUSZA et L. H. SOMMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2108.

<sup>(72)</sup> B. N. DOLGOV, S. N. BORISOV et M. G. VORONKOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 1957, 27, 716.

<sup>(73)</sup> J. W. JENKINS et H. W. POST, *J. Org. Chem.*, 1950, 15, 556.

identique au produit pur <sup>(74)</sup>. Le dibutylgermane est clivé par le bromure de butyle au reflux de ce dernier (100°)  $(C_4H_9)_2GeBr_2$  est isolé dans un parfait état de pureté.  $E_{12}$  : 140° ;  $n_D^{20}$  : 1,5110 ;  $d_4^{20}$  : 1,565.  $RM_D$  : Calc. : 66,24. Tr. : 66,34.

*Anal.* :  $C_8H_{18}Br_2Ge$  : Calc. p. 100 : Ge, 20,94 ; Br, 46,10. — Tr. : Ge, 21,0 ; Br, 46,1.

Les bromures organiques réagissent quantitativement dès 85° sur l'hexylgermane et conduisent au tribromure  $C_6H_{13}GeBr_3$ .  $E_{10}$  : 150°. Br p. 100 : Calc. : 60,36. Tr. : 60,1.

Les chlorures d'alcoyles réagissent très régulièrement mais à plus haute température. Après 4 heures de reflux à 170° un mélange de tributylgermane et de chlorure de *n*-heptyle en léger excès (30 p. 100) conduit à  $(C_4H_9)_3GeCl$  avec un rendement de 80 p. 100.

Le chlorure de trityle  $(C_6H_5)_3CCl$  dans lequel l'halogène est particulièrement mobile réagit quantitativement sur  $(C_4H_9)_2GeH_2$ .

$(C_4H_9)_2GeCl_2$ .  $E_{22}$  : 121°. Cl p. 100 : Calc. : 27,56. Tr. : 27,4 est isolé dans un excellent état de pureté. Le triphénylméthane est également caractérisé (F. : 93°).

Les halogénures d'allyle (bromure et chlorure) sont réduits sans catalyseur par les trialkylgermanes avec dégagement de propène :



Même en présence de catalyseurs d'addition classiques (amiante platiné ou acide chloroplatinique) nous n'avons jamais obtenu la réaction d'addition sur la double liaison signalée avec le trichlorogermane <sup>(19)</sup> sans catalyseur et les triorganosilanes <sup>(75)</sup> sous certaines conditions expérimentales (radiations U.-V. en particulier).

**b) Les halogénures nucléaires.** — Ils réagissent beaucoup plus difficilement ; nous n'avons observé aucune réaction entre  $(C_4H_9)_2GeH_2$  et le chlorobenzène après 6 heures de chauffage à reflux.

Par contre, dans les mêmes conditions expérimentales l'iodobenzène est réduit en benzène par le même hydrure avec un rendement de 40 p. 100.

**c) Les chlorures d'acides organiques.** — Le chlorure de benzoyle qui ne réagit pas sur les alcoylsilanes en l'absence de catalyseur <sup>(73)</sup> nous a donné avec  $(C_4H_9)_3GeH$  une réaction des plus régulières.

A 200° nous avons clivage et formation de  $(C_4H_9)_3GeCl$  avec un rendement de 70 p. 100 :

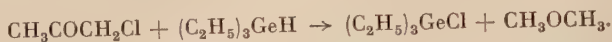


Le benzaldéhyde a été caractérisé par les réactifs usuels des aldéhydes.

<sup>(74)</sup> H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5800.

<sup>(75)</sup> G. SCHOTT et E. FISCHER, *Chem. Ber.*, 1960, **93**, n° 11, 2525.

d) L'éther chlorométhyle. — Il est réduit quantitativement en oxyde de méthyle au reflux :



Le triéthylsilane semble réagir plus difficilement ; il est signalé l'emploi de catalyseurs ( $\text{ZnCl}_2$ ) <sup>(76)</sup>.

e) Dihalogénures de dialcoylgermanium. — Un autre type d'échange hydrogène-halogène a été réalisé à partir des dihalogénures de dialcoylgermanium et des monohydrures de trialcoylgermanium :



La réaction d'échange est exothermique en présence de catalyseurs (chlorure ou bromure d'aluminium respectivement) et quasi quantitative après 2 heures de reflux. Les nouveaux halogéno-hydrures ont été identifiés par spectroscopie infra-rouge, la bande d'absorption Ge — H se situant à  $2\,061\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{R}_2\text{GeHCl}$ , et  $2\,053\text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{R}_2\text{GeHBr}$  <sup>(43)</sup>.

Nous n'avons pas observé toutefois la formation de dihydrures  $\text{R}_2\text{GeH}_2$  obtenue dans une réaction du même type sur les alcoylsilanes <sup>(71)</sup>



Dans un ballon rodé de  $25\text{ cm}^3$  surmonté d'un réfrigérant droit et sous azote 8,3 g de  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeCl}_2$  (0,041 mole).  $E_{760} : 173^\circ$  sont mélangés à la quantité stœchiométrique de triéthylgermane : 6,58 g. On ajoute au mélange 0,2 g de chlorure d'aluminium en agitant. Il se produit alors une réaction exothermique et un dégagement de bulles gazeuses à partir du catalyseur. Le mélange toujours agité est chauffé à  $150^\circ$  pendant 2 heures.

La distillation du mélange réactionnel filtré donne deux importantes fractions.

A partir de la première fraction  $E_{760} : 135^\circ\text{--}150^\circ$  (5 g) on isole après nouvelle rectification 3,5 g de liquide incolore à forte odeur de chlorure d'alcoylgermanium.  $E_{760} : 135^\circ\text{--}140^\circ$  ;  $n_D^{20} = 1,4586$ . Cl p. 100 : Calc. : 21,20. Tr. : 21,00 (rdt : 51 p. 100), qui est du chlorohydrure de diéthylgermanium  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GeHCl}$  souillé de monochlorure  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCl}$ .

Cette fraction donne, au spectre infra-rouge, la bande caractéristique des chlorohydrures d'alcoylgermanium  $\text{R}_2\text{GeHCl}$ . Ge — H :  $2\,061\text{ cm}^{-1}$  <sup>(43)</sup>.

La deuxième fraction  $E_{760} : 150^\circ\text{--}175^\circ$  ;  $n_D^{20} : 1,4619$ , Cl p. 100 : Tr. : 19,0 est principalement du monochlorure  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCl}$ . Cl p. 100 : Calc. : 18,2.

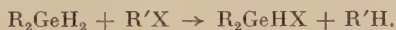
<sup>(76)</sup> E. FRAINNET et C. FRITSCH, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 596.



Dans les mêmes conditions expérimentales un mélange équimoléculaire de  $(C_2H_5)_2GeBr_2$  et de  $(C_2H_5)_3GeH$  en présence de bromure d'aluminium conduit à  $(C_2H_5)_2GeHBr$ , avec un rendement de 30 p. 100. Dans ce cas également, le bromohydrure n'a pu être isolé parfaitement pur, mais a été caractérisé par spectroscopie infra-rouge.  $Ge-H$   $2\,053\text{ cm}^{-1}$  (caractéristique des bromohydrures d'alcoylgermanium  $R_2GeHBr$ ).

La réduction de  $(C_2H_5)_2GeI_2$  par  $(C_2H_5)_3GeH$  en présence d'iodure d'aluminium a échoué.

*f) Nouvelle préparation d'halogéno-hydrures d'alcoylgermanium.* — Il est beaucoup plus avantageux de préparer les halogéno-hydrures de dialcoylgermanium du type  $R_2GeHX$  par clivage partiel d'un dialcoylgermane par un défaut d'halogénure organique suivant la réaction générale :



Les chlorohydrures sont facilement préparés par action de l'éther chlorométhylque sur  $R_2GeH_2$  :



A 7,43 g de dibutylgermane (0,039 mole) sont mélangés 2,02 g d'éther chlorométhylque (0,025 mole : 64 p. 100 de la quantité théorique).

On porte au reflux de l'éther chlorométhylque ( $59^\circ$ ) ; la réaction est immédiate à cette température. Après 15 minutes de chauffage au bain-marie on ne note plus aucun reflux.

La distillation fractionnée du mélange conduit à 2,8 g de  $(C_4H_9)_2GeH_2$  (38 p. 100) et 4,4 g de liquide.  $E_{40}$  :  $116^\circ-122^\circ$  ;  $n_D^{20}$  : 1,4600 qui conduit après nouvelle rectification au  $(C_4H_9)_2GeHCl$  pur.  $E_{30}$  :  $115^\circ$  ;  $n_D^{20}$  : 1,4620 ;  $d_4^{20}$  : 1,110 sensiblement identique au dérivé isolé par clivage par  $HgCl_2$  (77). Le rendement calculé par rapport à l'éther chlorométhylque est de 80 p. 100.

De la même façon et sensiblement avec les mêmes rendements nous avons isolé à partir du diéthylgermane  $(C_2H_5)_2GeHCl$  :  $E_{760}$  :  $136^\circ$  ;  $n_D^{20}$  : 1,4572 ;  $d_4^{20}$  : 1,2409.  $RM_D$  : Calc. : 36,64. Tr. : 36,70.

*Anal.* :  $C_4H_{11}ClGe$  : Calc. p. 100 : Ge, 43,42 ; Cl, 21,20. — Tr. : Ge, 43,2 ; Cl, 21,1.

Le clivage de  $(C_2H_5)_2GeH_2$  et  $(n-C_4H_9)_2GeH_2$  par 70 p. 100 de la quantité théorique de bromure de butyle au reflux conduit aux bromohydrures d'alcoylgermanium,  $R_2GeHBr$  avec un rendement de 45 p. 100 :



$(C_2H_5)_2GeHBr$  :  $E_{760}$  :  $153^\circ$  ;  $n_D^{20}$  : 1,4888 ;  $d_4^{20}$  : 1,5340.  $RM_D$  : Calc. : 40,14. Tr. : 39,80.

*Anal.* :  $C_4H_{11}BrGe$  : Calc. p. 100 : Ge, 34,30 ; Br, 37,75. — Tr. : Ge, 34,1 ; Br, 37,6.

Dans les mêmes conditions expérimentales l'iodure de propyle (65 p. 100 de la quantité théorique) clive au reflux  $(C_4H_9)_2GeH_2$  et  $(C_2H_5)_2GeH_2$ .

Les iodohydrures de dialcoylgermanium correspondants sont isolés avec des rendements de 40 p. 100.

Le rendement est abaissé par la formation d'une quantité notable de diiodure  $R_2GeI_2$ .  $(C_2H_5)_2GeHI$ .  $E_{23}$  :  $70^\circ$  ;  $n_D^{20}$  : 1,5382 ;  $d_4^{20}$  : 1,7717.  $RM_M$  : Calc. : 45,74. Tr. : 45,67.

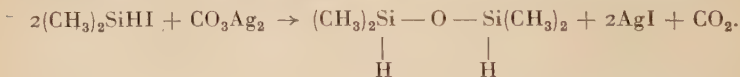
*Anal.* :  $C_4H_{11}IGe$  : Calc. p. 100 : Ge, 28,07 ; I, 49,06. — Tr. : Ge, 27,9 ; I, 48,95.

Anderson a récemment préparé les halogénohydrures de la série butylée  $(C_4H_9)_2GeHX$  et  $C_4H_9GeX_2H$  en utilisant les sels mercuriques et l'iode comme agents de clivage <sup>(77)</sup> <sup>(78)</sup>.

Un rendement supérieur à celui que nous avons obtenu est signalé dans la préparation des bromohydrures notamment. Les stannanes correspondants n'ont pas été isolés <sup>(36)</sup>.

Anderson signale une réactivité plus importante des halogénohydrures d'alcoylgermanium vis-à-vis des halogènes et des halogénures comparée à celle des halogénosilanes isologues. Mais ils sont beaucoup moins réactifs que ces derniers envers l'eau et la soude aqueuse. Nous avons observé que le traitement par l'eau du diéthylidodogermane  $(C_2H_5)_2GeHI$  ne conduit pas comme pour le diéthylidodasilane <sup>(79)</sup> au digermoxane attendu.

L'action du carbonate d'argent sur le dibutylidodogermane  $(C_4H_9)_2GeHI$  n'a pas donné la réaction signalée avec le diméthylidodasilane <sup>(80)</sup> :



Il y a hydrolyse complète des liaisons  $Ge - H$  et  $Ge - I$  et formation de  $((C_4H_9)_2GeO)_n$ .  $E_1$  :  $180^\circ$  ;  $n_D^{20}$  : 1,4713 ;  $d_4^{20}$  : 1,1582.

*Anal.* :  $(C_8H_{18}OGe)_n$  : Calc. p. 100 : C, 47,37 ; H, 8,94 ; Ge, 35,8. — Tr. : C, 47,53 ; H, 9,05 ; Ge, 35,6.

Les constantes de ce dérivé sont en bon accord avec Anderson <sup>(78)</sup>.

La présence d'halogènes dans la molécule de ces nouveaux halogénohydrures doit accroître sensiblement la labilité de la liaison  $Ge - H$ .

Ces nouveaux dérivés seront sans nul doute de nouveaux et précieux agents de synthèse, dans la chimie organique du germanium.

<sup>(77)</sup> H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 3016.

<sup>(78)</sup> H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 547.

<sup>(79)</sup> H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 5083.

<sup>(80)</sup> H. J. EMELEUS et L. E. SMYTHE, *J. Chem. Soc.*, 1958, 609.

## CONCLUSION

Dans ce présent travail ont été exposés tout d'abord :

1° Les procédés de synthèse d'une vingtaine de nouveaux hydrures d'alcoylgermanium des trois types :  $R_3GeH$ ,  $R_2GeH_2$ ,  $RGeH_3$ , soit par réduction des halogénures d'alcoylgermanium au moyen de l'hydrure double de lithium et d'aluminium soit par réduction des mêmes halogénures au moyen du borohydrure de sodium au sein du tétrahydrofuranne. Des rendements quantitatifs ont été obtenus par les deux méthodes dans la préparation des monohydrures  $R_3GeH$ . Par contre, la réduction des di- et trihalogénures d'alcoylgermanium par  $LiAlH_4$  paraît préférable.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption infra-rouge de ces composés. Les spectres présentent tous une forte bande d'absorption dans la région de  $2\ 000-2\ 100\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de valence du groupement  $Ge-H$ . L'effet inductif de certains substituants sur la position de la bande  $Ge-H$  est ensuite discuté.

2° La grande réactivité des hydrures d'alcoylgermanium vis-à-vis des liaisons insaturées carbone-carbone a permis la synthèse directe et rapide de germanes fonctionnellement substitués :



Diverses fonctions organiques telles que les fonctions alcool, aldéhyde, cétone, acide, ester, éther-oxyde, nitrile, amine, mercaptan, sont greffées dans les molécules organogermaniques en position  $\beta$  ou  $\gamma$  de l'atome de germanium.

Des germanes d'un type nouveau  $R_2GeCH_2CH_2R'$  ont été isolés.



Nous avons observé une très grande réactivité des dérivés à doubles liaisons conjuguées tels que l'acrylonitrile, l'acide acrylique et ses esters, la vinylméthylcétone qui s'additionnent très facilement sans catalyseur.

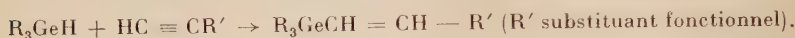
Les éthers-oxydes vinyliques à double liaison nucléophile réagissent aussi remarquablement. Il a été possible de greffer par addition à un trihydrure trois fonctions éther-oxyde dans une molécule organogermanique. Par contre, les dérivés allyliques tels que le cyanure d'allyle, l'allylamine, l'alcool allylique, l'allylmercaptan ne s'additionnent qu'en présence de catalyseurs platinés.

Les réactions d'addition sont du type anti-Markownikoff. Les dérivés obtenus ont généralement une structure linéaire.

La grande efficacité des catalyseurs platinés (amiante platiné et

acide chloroplatinique) même en présence d'hydroquinone permet d'envisager un mécanisme d'addition ionique et non radicalaire.

3° L'addition des hydrures d'alcoylgermanium aux dérivés acétyléniques vrais a permis d'isoler des dérivés organogermaniques renfermant dans une même chaîne carbonée une fonction éthylénique en  $\alpha$  et une fonction organique en  $\beta$  de l'atome de germanium :



La condensation de trois molécules d'heptyne-1 sur une molécule de trihydrure a permis d'isoler un tétraalcoylgermane à trois fonctions éthyléniques. La double liaison de ces germanes subit classiquement la rupture oxydante par le permanganate de potassium en solution à 5 p. 100.

L'hydrogénation catalytique conduit à des dérivés saturés identiques à ceux obtenus par addition des hydrures aux alcènes correspondants.

Le dérivé  $R_3GeCH = CHC_6H_5$  n'a pas donné de réactions d'addition avec le brome ; même à basse température il y a clivage de la liaison  $Ge - C$  en position  $\alpha$  de la double liaison.

Un nouveau type de germane  $R_2GeCH = CHR'$  a été préparé. Ces



molécules subissent facilement la polymérisation.

4° La condensation des hydrures d'alcoylgermanium avec les diazodérivés en milieu benzénique ou étheré (méthode de M. Lesbre) a permis d'isoler des dérivés organogermaniques fonctionnellement substitués en  $\alpha$  :

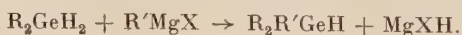


Comme dans les stannanes et les silanes isologues la présence d'un groupement fonctionnel en  $\alpha$  affaiblit considérablement la liaison germanium-carbone de la chaîne aliphatique substituée. Les chaînes fonctionnellement substituées en  $\beta$  ou  $\gamma$  paraissent beaucoup plus fortement liées à l'atome de germanium.

Ces diverses méthodes nous ont permis de préparer 51 nouveaux dérivés organiques du germanium fonctionnellement substitués.

5° L'étude de la mobilité de l'hydrogène dans les hydrures d'alcoylgermanium nous a conduit à étudier l'action des dérivés organomagnésiens mixtes sur ces dérivés. Il est apparu que l'hydrogène de la liaison  $Ge - H$  n'est pas un hydrogène « acide ». La rupture de la liaison  $Ge - H$  se faisant généralement avec formation d'un ion hydrure  $H^-$ . Les réactions de caractérisation des hydrogènes « acides » telles que la réaction de Mannich ont régulièrement échoué.

Par contre, les organo-magnésiens actifs  $RMgX$  ( $R$  = allyl, benzyl) alcoylent les germanes dans le tétrahydrofurane bouillant :



6° Dans une dernière partie nous avons étudié la réactivité de la liaison  $\text{Ge} - \text{H}$  vis-à-vis d'un grand nombre de dérivés minéraux et organiques (généralement les dérivés halogénés).

Nous avons observé une réactivité extrêmement faible des hydrures d'alcoylgermanium avec certains réactifs polaires tels que les hydracides et les alcalis en solution aqueuse. Ceci peut s'expliquer par la haute électronégativité de l'élément germanium qui confère à la liaison  $\text{Ge} - \text{H}$  un caractère ionique moins accentué que les liaisons  $\text{Si} - \text{H}$  et  $\text{Sn} - \text{H}$  et la rapproche de la liaison  $\text{C} - \text{H}$ .

Les réactions d'échange hydrogène-halogène avec des composés organiques halogénés paraissent être des réactions de substitution nucléophile, un halogène se substituant très facilement à l'hydrogène sur l'atome de germanium.

Le pouvoir réducteur des hydrures d'alcoylgermanium apparaît nettement dans ces dernières réactions.

Le clivage partiel des polyhydrures par les composés organiques, halogénés et certains halogénures minéraux, a permis d'isoler de nouveaux halogénohydrures d'alcoylgermanium du type  $\text{R}_2\text{GeHX}$  qui s'avèrent être extrêmement réactifs.

Les propriétés physiques des hydrures d'alcoylgermanium sont intermédiaires entre celles des hydrures isologues du silicium et de l'étain. Cependant, leur grande stabilité et leur étude spectrale infra-rouge ont permis de relever de grandes analogies avec les silanes.

L'étude de leur comportement chimique, mis à part leur faible réactivité vis-à-vis de certains réactifs polaires, a permis par contre, une comparaison quelquefois avantageuse avec les alcoylstannanes, notamment dans les réactions de condensation avec les liaisons insaturées carbone-carbone, les diazodérivés et les réactions d'échange avec les dérivés organiques halogénés.

*(Laboratoires de Chimie organique et des Organométalliques  
du Professeur Michel LESBRE.  
Faculté des Sciences de Toulouse).*





# ÉTUDE, SUR MICROÉCHANTILLONS, DES PHÉNOMÈNES THERMIQUES LIÉS AUX TRANSFORMATIONS STRUCTURALES (\*)

Par CHARLES MAZIÈRES

## INTRODUCTION

L'analyse thermique, méthode d'étude de l'état solide :  
intérêt d'une microméthode.

Il est bien connu qu'un changement de structure, survenant dans un échantillon dont on fait progressivement varier la température  $T$ , est très généralement accompagné d'un accident dans l'évolution de l'énergie interne  $E$  de cet échantillon. Le schéma classique de la figure 1 résume cette situation dans le cas d'une transformation du

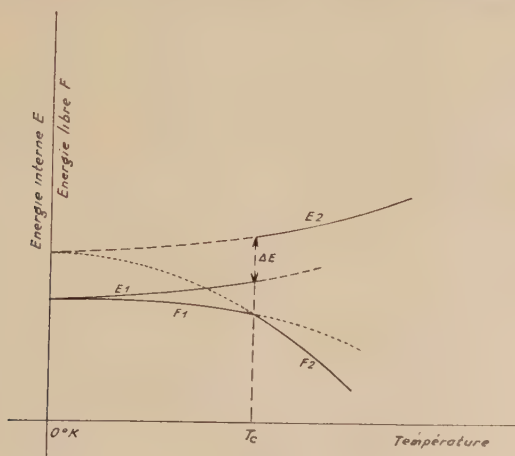


Fig. 1.

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 10 janvier 1961 devant la Commission d'examen.

premier ordre idéale, se manifestant à  $T_c$ , sous la pression ordinaire : la forme stable est, à toute température, celle dont l'enthalpie libre  $G$  ( $G = E + PV - TS$ ) est minimale ; on peut négliger les variations de  $PV$  et dire que la forme stable est celle d'énergie libre  $F$  ( $F = E - TS$ ), la plus faible. Au zéro absolu, la forme stable est donc celle qui a la plus basse énergie interne  $E$  (énergie réticulaire et énergie au point zéro). Si, à partir de  $0^\circ \text{ K}$ , on augmente la température, le terme  $TS$  croît plus vite que  $E$  et la fonction  $F$  diminue. A la température  $T_c$ , les deux formes possibles sont en équilibre : leur énergie libre spécifique est la même ; mais l'entropie spécifique  $S = -\partial F / \partial T$  des deux formes diffère de  $\Delta S$  ; par suite, leur énergie interne diffère de  $T_c \Delta S$  (on néglige le travail  $p \Delta V$ ).

C'est cette absorption anormale de chaleur qui, si elle est saisie expérimentalement, mettra en évidence la transformation.

Ce formalisme peut être étendu à des transformations plus nuancées <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup> mais, dans tous les cas, un changement de structure est lié à un accident dans l'évolution de l'enthalpie, et peut être mis en évidence en suivant cette évolution. Sur la figure 1, les pointillés rappellent d'ailleurs que les retards à la transformation sont, en général, de règle.

Cependant, les techniques calorimétriques sont longues, délicates, et souvent d'assez faible précision. Les remarquables progrès réalisés dans ce domaine <sup>(4)</sup> l'ont été au prix, non seulement d'une extrême ingéniosité, mais aussi d'un équipement assez complexe et les difficultés croissent sensiblement lorsque le domaine d'étude s'écarte beaucoup de la température ambiante.

Aussi nous avait-il paru qu'on n'avait peut-être pas épuisé les possibilités de cette méthode calorimétrique mineure, mais combien expéditive, que constitue l'analyse thermique.

**L'analyse thermique différentielle (A. T. D.) classique et ses limitations.** — Le principe de la méthode <sup>(5)</sup> est bien connu : dans l'analyse thermique ordinaire, on suit la température d'un échantillon au cours de son échauffement ou de son refroidissement régulier, et l'on note les éventuels accidents de la courbe température-temps ; plus raffinée, l'analyse thermique différentielle <sup>(6)</sup> consiste à suivre l'évolution de la différence de deux températures : celle de l'échan-

<sup>(1)</sup> J. JAFFRAY, *Ann. Phys.*, 1948, **3**, 5.

<sup>(2)</sup> M. J. BUEGER, *Phase Transformations in Solids*, Wiley and Sons, N. Y., 1957, 183.

<sup>(3)</sup> A. R. UBBELHODE, *Nature*, 1952, **169**, 832.

<sup>(4)</sup> E. CALVET et H. PRAT, *Microcalorimétrie*, Dunod, 1956 ; M. MICHEL, *Thèse Aix-Marseille*, 1958.

<sup>(5)</sup> H. LE CHATELIER, *C. R.*, 1887, **104**, 1443.

<sup>(6)</sup> W. C. ROBERTS-AUSTEN, *Proc. Inst. Mech. Engrs.* (London), 1899, 35.

tillon à étudier A et celle d'un corps témoin B ne présentant pas d'effet thermique anormal dans le domaine intéressé. La technique est donc apparemment fort simple à mettre en œuvre, puisque, au-dessus de la température ambiante, par exemple, il suffit en principe d'un four et d'un système de thermocouples en opposition, dont les soudures sont respectivement au sein de l'échantillon A et du corps de référence B. En fait, la méthode se heurte à de réelles difficultés tant de principe qu'expérimentales :

a) Difficulté propre au caractère « dynamique » de la méthode : une variation très lente de la température est théoriquement nécessaire à l'établissement de la structure thermodynamiquement stable à chaque instant ; mais l'effet thermique correspondant à une modification structurale est alors étalé sur un temps très long ; il n'est plus capable de réaliser une dissymétrie mesurable des températures de l'échantillon et du corps témoin et l'analyse manque son but. On est ainsi dans une situation contradictoire : si l'on veut « serrer de près » l'équilibre structural, on n'a pas d'information ; inversement, lorsqu'on a un signal, il ne correspond pas strictement à un phénomène d'équilibre. C'est seulement lorsque la température s'est écartée de  $T_c$  (fig. 1) que la transformation (alors irréversible) présente une « affinité » (au sens de de Donder <sup>(7)</sup>) et donc une vitesse suffisantes, et peut être saisie par l'A. T. D.

b) Échantillon et corps témoin possèdent chacun un volume propre, parfois important (certains auteurs <sup>(8)</sup> ont employé des échantillons aussi gros qu'une brique). Le flux thermique pénètre par la surface limitant ce volume : un gradient thermique s'établit nécessairement et, par suite, un gradient dans le degré d'avancement de la transformation éventuelle. Bref, on peut difficilement parler de la température de l'échantillon. Corrélativement, les signaux correspondant à des transformations même idéalement isothermes sont toujours larges ; si, de plus, on a des transformations rapprochées dans l'échelle des températures, il y a recouvrement des signaux. Enfin, l'utilisation d'un porte-échantillon, possédant une capacité calorifique propre et introduisant une résistance thermique entre échantillon et détecteur, ajoute à l'élargissement des signaux et contribue encore à l'altération de leur forme.

c) On postule l'existence de corps de référence ayant un comportement thermique (conductivité, diffusivité, pouvoir émissif...) identique à celui de l'échantillon (abstraction faite pour celui-ci de sa transformation). Il est évident qu'en fait on doit se contenter d'une approximation souvent grossière. Le palliatif consistant à remplacer A

(<sup>7</sup>) Cf. par ex. I. PRIGOGINE et R. DEFAY, *Traité de Thermodynamique*, conformément aux méthodes de GIBBS et DE DONDER, Desoer, Liège, 1950.

(<sup>8</sup>) R. E. GRIM et W. C. JOHNS-jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, 1951, 34, 71.

(corps à analyser) par un mélange fait de B (référence) et d'une proportion variable de A <sup>(9)</sup> <sup>(10)</sup> améliore en un sens la situation, mais n'est pas non plus sans inconvénients : diminution de la sensibilité, éventualité d'une interaction A/B, nécessité d'opérer sur des poudres.

d) Comme tout dispositif thermométrique, un thermo-couple n'indique que sa propre température. Il est difficile d'obtenir l'identité de « la température » (?) de l'échantillon et de celle d'une soudure qui doit par ailleurs être électriquement et chimiquement protégée ; qui, de plus, par construction, peut être l'objet d'une fuite thermique importante le long des fils.

e) Sans de sévères précautions expérimentales, des phénomènes parasites (dérive de la ligne de base du tracé, bruit de fond, etc.) perturbent en général les tracés et conduisent à réduire considérablement la sensibilité utile, dans la détection des effets thermiques.

En définitive, les résultats obtenus par une méthode d'une si séduisante simplicité sont tributaires du dispositif et du mode opératoire utilisés ; ils peuvent être décevants et difficilement utilisables, les signaux présentant souvent une situation et une forme en rapport assez lointain avec la cinétique vraie du phénomène étudié. Des centaines de dispositifs variés d'A. T. D. existent et s'ils apportent bien tous une réponse à la question qui leur est posée, cette question n'est pas toujours très heureusement posée.

On peut trouver en divers ouvrages ou articles une revue très documentée des dispositifs ou procédés ayant donné lieu à publication, ainsi qu'une vue d'ensemble sur les différents domaines d'application de la méthode (voir par exemple : <sup>(11)</sup> <sup>(12)</sup> <sup>(13)</sup> <sup>(14)</sup>).

De nombreux auteurs ont aussi formulé le problème général sous sa forme mathématique (voir par exemple : <sup>(15)</sup> <sup>(16)</sup> <sup>(17)</sup> <sup>(18)</sup> <sup>(19)</sup>), mais, quel que soit l'intérêt de ces traitements, l'abondance des paramètres laisse toujours un doute sur la validité de la représentation. Disons tout de suite que nous n'avons pas tenté un essai de plus dans cette voie et que nous avons adopté une attitude délibérément empirique.

<sup>(9)</sup> G. SABATIER, *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, 1954, **77**, 953 et 1077. —

<sup>(10)</sup> R. W. GRIMSHAW et A. L. ROBERTS, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 1953, **52**, 50.

<sup>(11)</sup> R. C. MACKENZIE, *The differential thermal investigations of clays*, Mineralogical Society, London, 1957.

<sup>(12)</sup> W. J. SMOTHERS et Y. CHIANG, *Differential thermal analysis, theory and practice*, Chemical Publishing, N. Y., 1958.

<sup>(13)</sup> J. LEHMANN, S. S. DAS et H. H. PAFTSCH, *Die differential thermoanalyse, Tonindustr. Ztg.*, 1954, 1.

<sup>(14)</sup> C. B. MURPHY, *Anal. Chem.*, 1958, **30**, 867 et 1960, **32**, 168 R.

<sup>(15)</sup> E. C. SEWELL et D. B. HONEYBORNE, Chap. III, in réf. <sup>(11)</sup>.

<sup>(16)</sup> W. J. SMOTHERS et Y. CHIANG, Chap. VI, in réf. <sup>(12)</sup>.

<sup>(17)</sup> S. L. BOERSMA, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1935, **38**, 281.

<sup>(18)</sup> J.-L. SOULÉ, *J. Phys. et Rad.*, 1952, **13**, 516.

<sup>(19)</sup> E. DEEG, *Ber. der Deutsch. Keram. Ges.*, 1956, **33**, 321.



**La voie de la microméthode** ( $\mu$ -A. T. D.). — Au cours des nombreux essais que nous avons réalisés pour tenter de résoudre les difficultés ci-dessus énumérées, il nous est apparu qu'une voie intéressante était celle de la microanalyse, l'étude d'échantillons très petits présentant *a priori* de sérieux avantages :

Avant tout, la *température* d'un échantillon de quelques dixièmes de millimètres de dimension moyenne est une notion assez bien définie. D'autre part, la ténuité même de cet échantillon suggère de le mettre en contact direct avec la soudure du thermocouple détecteur, cette façon de faire ayant des avantages évidents : identification acceptable des températures de l'échantillon et du détecteur, suppression du porte-échantillon et de ses inconvénients, meilleure utilisation de l'effet thermique intéressant (désormais concentré au niveau de la soudure) et par suite accroissement de la sensibilité. Enfin, le problème du corps de référence devient tout à fait secondaire : en A. T. D. classique, la masse à analyser est grande devant celle de la soudure et cette situation rend indispensable l'utilisation d'un « contrepoids » ; l'emploi de micro-échantillons modifie et inverse même ce rapport, rendant pratiquement sans objet l'utilisation d'un corps témoin.

En contrepartie, il est clair que la mise en œuvre d'effets thermiques très faibles rend indispensable une forte sensibilité du système détecteur et donc une sérieuse maîtrise des effets parasites. Enfin, seule l'expérience peut montrer si le contact direct échantillon-soudure n'entraîne pas de nouvelles difficultés.

## PREMIÈRE PARTIE

### APPAREILLAGE : CARACTÉRISTIQUES ET POSSIBILITÉS. EXEMPLES DE THERMOGRAMMES

#### CHAPITRE PREMIER

#### Appareillage.

**Mise au point.** — Indiquons d'abord brièvement quelques-uns des dispositifs essayés avant la réalisation de l'ensemble qui sera décrit en détail plus loin :

— Un système à bloc métallique percé de trois cavités cylindriques fines recevant respectivement échantillon et substance de référence. L'avantage recherché était le parallélisme du chauffage de l'échantillon et du témoin, mais la masse minimale de matière à utiliser semblait devoir être de l'ordre du décigramme, les effets thermiques étant considérablement absorbés, « perdus », dans la masse métallique ; l'isolement des couples était malaisé, les manipulations difficiles.

— Un dispositif vertical à trois soudures sphériques, tête en bas, entourées de plusieurs gaines cylindriques coaxiales, en métal. Deux des soudures étaient montées en opposition : l'une d'elles était plongée dans la matière à analyser (préalablement fondue), puis retirée ; une pellicule adhérerait dont on pouvait faire l'A. T. D. Malgré les considérables limitations d'emploi aux substances aisément fusibles, ce dispositif nous a montré : l'intérêt des gaines métalliques coaxiales pour la réalisation d'une enceinte à faible gradient thermique (au moins dans un plan horizontal) ; la possibilité d'opérer sur de micro-quantités ; enfin le rôle perturbateur des courants de convection le long des fils (« bruit de fond »).

— Un dispositif vertical formé d'une couronne de soudures montées en série, tête en haut, et portant alternativement une pellicule adhérente de matière à analyser. En principe, la sensibilité est accrue, la dérive et le « bruit de fond » réduits par compensation. En fait, la non-simultanéité rigoureuse des effets thermiques sur les soudures conduit à des tracés inextricables.

— Un dispositif où les deux soudures en opposition sont réunies par un fil très court. La sensibilité est accrue puisque la résistance du circuit différentiel est diminuée, mais il peut y avoir « transfert » thermique d'une soudure à l'autre.

— Un dispositif où les trois soudures, tête en haut, sont en forme de demi-sphères. L'échantillon est déposé sur l'une de ces têtes de couple ; un microfour auxiliaire réalise sa fusion sur la soudure même. A cette étape, les possibilités et l'intérêt d'une microméthode nous ont paru évidents, mais la technique de la fusion préalable de l'échantillon était, en général, inacceptable.

Nous décrirons donc maintenant en détail la solution adoptée.

### Appareillage « haute température ».

**Le système analyseur proprement dit. — Dispositions générales.** — La figure 2 a donne un schéma du système, en état de fonctionnement ; la figure 2 b le détail des soudures détectrices.

Les soudures 1, 2, 3 sont aussi identiques que possible. 1 et 2 sont montées en opposition, constituant le système différentiel. 3 est opposée à une soudure froide extérieure (dans la glace fondante) et

donne sa propre température. Les fils aboutissant aux trois soudures sont maintenus et protégés par une gaine 4 à six canaux, en alumine frittée de diamètre extérieur 1,8 mm, de longueur 100 mm. Le corps

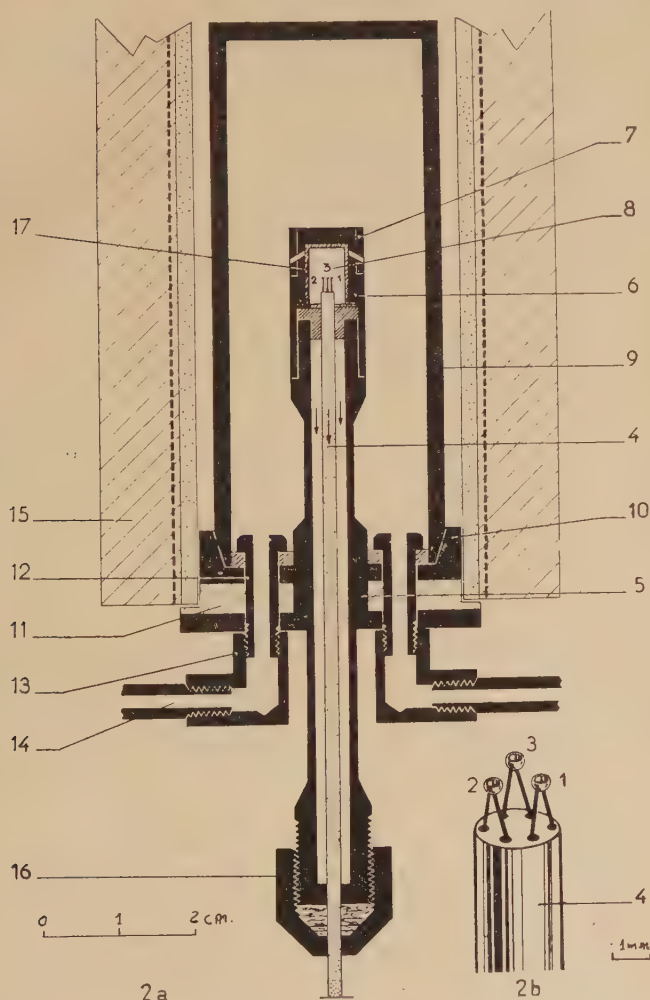


Fig. 2 a et 2 b. — a) Dispositif de microanalyse thermique différentielle « haute température » ; b) détails des soudures.

principal 5 est en acier réfractaire, ainsi que toutes les parties métalliques destinées à supporter une température élevée. A sa partie inférieure, un presse-étoupe 16 maintient la gaine sextifilaire à la cote

voulue. Un chapeau 6 vient à la partie supérieure coiffer la partie sensible du système ; limitant ainsi une enceinte 8 de faible volume ( $0,20 \text{ cm}^3$ ). Ce chapeau porte un collier 7 destiné à masquer à volonté des orifices de communication percés symétriquement. L'intérieur du chapeau est revêtu d'une « doublure » en platine 17. La gaine écran 9 vient s'appuyer par un rodage conique sur l'embase 10. Cette dernière est séparée du corps par une rondelle d'amiante profilée 11 formant semelle pour la partie inférieure du four. Des boulons creux 12 assurent la cohésion de l'ensemble. Des écrous spéciaux 13, en équerre, serrent ces boulons et reçoivent les tubes d'acier 14 dont le rôle est double : fixation au bâti, amenée des gaz destinés au conditionnement de l'atmosphère. Le four mobile 15 sur rails verticaux peut venir coiffer la gaine-écran ou être relevé pour permettre soit un refroidissement accéléré, soit les manipulations.

**Les fils de couple.** — NATURE. — Nous avons utilisé :

a) Des fils B. T. E./C. T. E. d'Imphy pour les températures ne dépassant pas quelques centaines de degrés et pour les échantillons non agressifs. Ils ont l'avantage d'une réponse pratiquement linéaire et d'une forte sensibilité ( $\sim 60 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ). Ce sont aussi ces fils que nous utilisons à basse température (voir ci-dessous).

b) Des fils de couples « Pallaplat » d'Héraeus, qui ont une sensibilité comparable à celle des Chromel-Alumel ( $\sim 40 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ) ; ils sont utilisables jusqu'à  $1\,200^\circ\text{C}$ , et peuvent être soudés sur des microcreusets de platine.

**DIAMÈTRE.** — Nous avons essayé des diamètres différents. Il convient en fait de réaliser un compromis : des fils trop fins sont un support mécanique fragile pour les soudures-creusets, et confèrent au circuit une résistance électrique élevée ; trop gros, leur capacité calorifique devient gênante au niveau des soudures détectrices. Nous avons adopté le diamètre  $0,2 \text{ mm}$  ; c'est sensiblement celui des canaux de la gaine sextifilaire.

**Les soudures porte-échantillons.** — Elles peuvent être réalisées de deux façons différentes :

a) Par soudure autogène des fils. On réalise d'abord une « perle » aussi sphérique que possible et de dimension bien reproductible ; on arase avec une meule fine la moitié supérieure de cette perle ; puis à l'aide d'un foret de bijoutier, on creuse à la profondeur voulue.

b) Par soudure des fils de « Pallaplat », sur un microcreuset préalablement réalisé à partir d'une mince feuille de platine.

Le dessin (fig. 2 b) montre l'aspect des soudures (en place). On conçoit, d'une part, que cette disposition fournisse un support com-

mode pour des micro-échantillons ; d'autre part, elle accroît la sensibilité, la quasi-totalité de l'effet thermique étant « absorbée » par la soudure qui enveloppe en quelque sorte l'échantillon. Enfin, le retard dans la transmission de l'information thermique est très réduit.

Bien que nous ayons le plus souvent utilisé des microcreusets de diamètre 0,6 mm, les essais montrent qu'on peut avoir intérêt, dans certaines recherches, à réaliser des capacités plus importantes.

**Maintien et isolement des fils.** — Maintien et isolement électrique des fils sont assurés, à la partie supérieure, par la gaine à 6 canaux, en alumine frittée aussi pure que possible ; à la sortie de cette gaine, on peut utiliser du vernis ou des isolants souples, par-dessus lesquels il convient de procéder à un calorifugeage soigné sur une longueur importante.

**La mesure et l'enregistrement des forces électromotrices.** — **Le circuit différentiel.** — Il est fermé à travers un quadripole shunt-série ajustable, sur un galvanomètre dont les caractéristiques doivent être correctement choisies : période courte, sensibilité en volts importante. Nous avons accepté le compromis suivant entre ces deux qualités contradictoires : - période : 1,5 seconde ; sensibilité :  $0,5 \cdot 10^{-8}$  A/mm au niveau de l'enregistrement. Résistance intérieure : 22 ohms.

Nous avons successivement utilisé : l'enregistrement photographique donnant un tracé idéalement fin et fidèle aux indications du galvanomètre ; puis un suiveur de spot dont la commodité d'emploi compense une moins parfaite qualité de tracé. Le suiveur que nous utilisons présentant en outre l'avantage de pouvoir fournir une tension proportionnelle à la vitesse du spot, nous pouvons, en réinjectant une partie de cette tension dans le circuit du galvanomètre, réduire la constante de temps de ce dernier. Une tension extérieure de valeur ajustable, par paliers de quelques microvolts, entre  $-30$  et  $+30 \mu\text{V}$  par exemple, peut être introduite dans le circuit différentiel ; ceci est commode pour mettre en place la ligne de base du tracé, vérifier la sensibilité utilisée, repérer la vitesse de déroulement du papier, etc.

Les inverseurs sont des inverseurs à mercure ; il convient, évidemment, de les protéger thermiquement, ainsi que toutes les connexions du circuit.

**La mesure de la température.** — Nous avons utilisé un pyromètre-potentiomètre enregistreur commercial. On peut facilement imaginer de meilleures solutions. L'emploi d'un dispositif à zéro ajustable et échelles multiples, permettant de concentrer l'intérêt sur tel ou tel



domaine de l'échelle des températures, est souhaitable ainsi que le report automatique des températures sur le thermogramme différentiel.

**Conditionnement de l'atmosphère.** — L'un des tubes 14 est mis en communication avec une bouteille d'argon, à travers un train de purification destiné à supprimer les traces d'oxygène et l'humidité. Un robinet à trois voies, adapté à l'autre tube 14, permet la purge de l'appareil ou la mise en communication avec un manomètre en U, à huile. Avant l'analyse, on procède à un balayage prolongé ; puis on conserve une légère surpression intérieure, entraînant une fuite de gaz extrêmement faible de l'intérieur vers l'extérieur (voir les flèches, fig. 2 a).

En fait, une solution pleinement satisfaisante de ce problème du contrôle de l'atmosphère est difficile. D'une part, on risque de voir le micro-échantillon jouer le rôle de « getter ». D'autre part, certains échantillons peuvent nécessiter une atmosphère contrôlée en permanence, en particulier durant leur mise en place dans le porte-échantillon. Des améliorations à notre façon de procéder sont certainement possibles dans cette direction. Nous y travaillons.

**Le chauffage.** — Le four est tubulaire, à résistance de Kanthal. Sa puissance peut atteindre 500 W. La façon dont le chauffage est conduit est un facteur essentiel : il convient, en effet, que la température change, sinon linéairement, du moins sans brusques variations. Aussi à une programmation par tout ou rien (totale ou partielle), nous avons préféré le montage fort simple suivant : à la sortie d'un bon régulateur de tension, nous avons adapté un autotransformateur ; centré sur l'axe de ce dernier, nous avons disposé un large disque sur lequel des goujons aisément déplaçables dessinent un profil déterminé. Un fil relié à un moteur synchrone réalise l'entraînement de ce profil et donc de l'arbre du transformateur, suivant une loi empiriquement établie et aisément modifiable. On peut ainsi avoir des vitesses de chauffe régulières allant d'une fraction de degré à 35° C par minute.

### Le dispositif basse température.

Le schéma en est donné par la figure 3. La partie détectrice est essentiellement la même, mais le corps principal 5 est en plexiglas. Le chapeau 6 et la gaine-écran 9 sont en cuivre (noirci pour faciliter les échanges par rayonnement). Sur un support isolant 12 de polystyrène expansé, repose un réci-

pient 10 en cuivre rouge assez massif, recevant, dans l'espace 11, l'air ou l'azote liquide. Une résistance 13 en fil de maillechort émaillé permet d'accélérer le réchauffement du récipient. 14 est un vase de

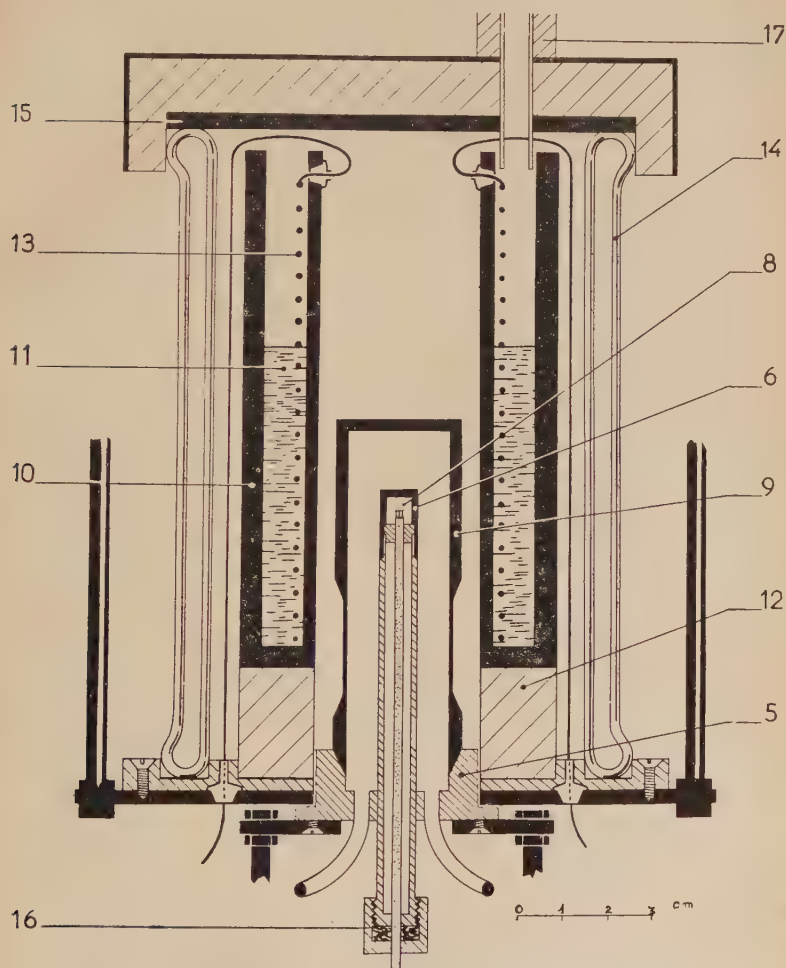


Fig. 3. — Dispositif de microanalyse thermique à « basse température ».

Dewar cylindrique, sans fond. Ses bases sont rodées de façon à assurer l'étanchéité. 15 est un couvercle plan habillé d'une forte épaisseur de polystyrène expansé. Un tube calorifugé 17 permet l'introduction de l'azote liquide. Tout l'ensemble réfrigérant est mobile sur

rails verticaux comme l'était le four dans le dispositif « haute température ». Lorsqu'il est en place, il est possible de réduire la pression dans l'enceinte : on arrive ainsi à atteindre des températures plus basses, par évaporation sous pression réduite de l'air ou de l'azote liquide. Le reste du dispositif (appareils de mesure, d'enregistrement, etc.) est essentiellement le même que dans le montage à « haute température ».

### Manipulations.

Le four (ou le bloc réfrigérant) étant soulevé, on ôte la gaine-écran 9, ainsi que le chapeau 6 (fig. 2 et 3). Une loupe binoculaire et un éclairage approprié sont mis en place.

Les échantillons « monoblocs » sont manipulés à l'aide de fines aiguilles de verre. Leur pesée est effectuée grâce à une balance de torsion au microgramme.

Dans le cas de poudres, nous utilisons soit une sorte de micro-entonnoir en verre dont l'ajutage a le même diamètre que la soudure (une fine tige servant de « poussoir »), soit une microspatule ; les pesées sont évidemment délicates : on peut néanmoins les réaliser comme dans des échantillons « monoblocs », si la poudre se laisse agglomérer par pression.

## CHAPITRE II

### Difficultés expérimentales limitant la sensibilité.

#### Performances. Exemples de thermogrammes.

**Difficultés expérimentales limitant la sensibilité.** — La dérive. — En l'absence d'effet thermique dans l'échantillon, *à fortiori* en l'absence d'échantillon, le tracé devrait suivre une parallèle à l'axe du papier, correspondant à la f. e. m. zéro. En fait, on constate qu'il s'en écarte progressivement, en général d'autant plus que la vitesse de chauffe est plus grande. Ceci indique simplement qu'il est difficile de maintenir à la même température les soudures 1 et 2 (fig. 2), en régime « dynamique ».

Précisons ces indications : sans ajustage préalable, avec un chauffage  $\frac{dT}{dt}$  rapide, de l'ordre de 25° C/minute, une dérive correspondant à 1 ou 2 dixièmes de degrés pour une élévation de température de 100° n'est pas rare. Or, la largeur utilisable du papier d'enre-

gistrement, soit 20 cm environ, correspond à une différence de température de 7/10 à 10/10 de ° C.

Bien entendu, ceci correspond à une symétrisation géométrique et physique imparfaite du montage. Rapportons les deux essais suivants :

a) L'une des soudures est placée à une cote supérieure de quelques dixièmes de millimètres à celle de son homologue : le déséquilibre est considérable, la soudure surélevée se chauffe et se refroidit plus vite que l'autre.

b) Les deux soudures étant à la même cote, on dépose un léger trait de graphite sur une longueur de 1 à 2 mm, le long d'une génératrice de la gaine sextifilaire d'alumine. Le déséquilibre est encore considérable : la soudure liée au fil le plus voisin de cette génératrice « marquée » est en avance sur l'autre ; la transmission par rayonnement joue évidemment un rôle essentiel, d'où le rôle des moindres hétérogénéités dans la nature des surfaces échangeant du flux thermique, en régime non stationnaire.

D'autre part, les soudures sont nécessairement solidaires, thermiquement, des fils de couples dont la conductivité est importante. Sur leur parcours, ces fils rencontrent presque inévitablement des conditions thermiques quelque peu différentes pour chacun d'eux. Les contacts fils/gaine isolante sont pratiquement incontrôlables : l'idéal serait de tendre le fil dans le canal de la gaine : les dilatations limitent sérieusement cette possibilité. A cet égard, l'utilisation de « Thermo-coax » <sup>(20)</sup> ou d'une disposition similaire vaudrait d'être essayée.

Nous avons essayé, pour pallier les inconvénients de la dérive, d'introduire une tension correctrice variable, adaptée après un essai « à vide » ; mais nous avons, en définitive, abandonné cet artifice, la complication qu'il entraînait n'étant pas compensée par des améliorations évidentes dans la qualité des tracés. Nous avons préféré, dans chaque montage particulier (c'est-à-dire pour chaque nouveau système de couples), faire un ajustage préalable : position des soudures et des fils, meulage des soudures...

Il convient d'ailleurs de signaler le rôle bénéfique du noircissement des soudures et des fils, noircissement inévitable dans le cas de métal non précieux après des heures de fonctionnement à chaud, et qui, sans doute parce qu'il homogénéise les pouvoirs émissifs des surfaces, a le plus heureux effet sur la dérive : en règle générale, les systèmes vieux de chromel/constantan se sont toujours montré supérieurs aux neufs, sous le rapport de la dérive.

Mais, surtout, un gros progrès a été réalisé, pour atteindre des températures élevées, en revêtant la surface interne du chapeau 6 (fig. 2 a) d'une « doublure » 17 en platine.

(20) Sodern, Philips Industrie.

Bref, en pratique, beaucoup de nos tracés ont pu être effectués sans dérive appréciable ; dans d'autres cas, nous avons accepté une légère dérive, dans la mesure où elle ne gênait pas les observations.

Ajoutons que l'étude de la dérive nous a fourni une justification *a posteriori*, pour la mesure de la température de l'échantillon. Étant donné que, dans les cas les plus défavorables, l'écart thermique entre deux soudures n'atteint pas  $0,5^{\circ}\text{C}$ , que le plus souvent il est inférieur à  $0,1^{\circ}\text{C}$ , nous sommes fondés à assimiler la température de la soudure 3 et celle de la soudure 1 porte-échantillon. Cette remarque légitime la séparation du circuit différentiel et de celui donnant la température « absolue ».

**F. e. m. parasites sur les fils de couple ( « bruit de fond » ).** — Si l'on ne prend pas de précautions spéciales pour protéger thermiquement les fils de couple depuis la soudure jusque bien après leur sortie du dispo-

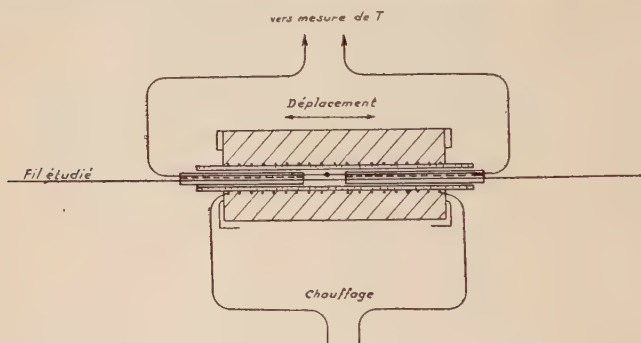


Fig. 4. — Étude de l'hétérogénéité d'un fil.

sitif, le thermogramme à vide présente une allure en dents de scie, caractéristique : on se trouve en présence de f. e. m. parasites incohérentes, constituant une sorte de « bruit de fond » extrêmement gênant.

L'explication de ce phénomène est classique : il est dû à l'hétérogénéité du fil, à l'échelle microscopique <sup>(21)</sup> <sup>(22)</sup> ; l'expérience suivante est à cet égard démonstrative :

Le fil à étudier est tendu entre deux points fixes ; ses extrémités sont placées dans un thermostat (glace fondante) et reliées à un galvanomètre dont on enregistre les déviations. Le fil est dans l'axe d'un

<sup>(21)</sup> BOUASSE, *Traité de Physique générale*.

<sup>(22)</sup> CALVET, *in référ.* (3), p. 23.



microfour qui peut se déplacer à vitesse uniforme (fig. 4). Voici quelques observations :

a) Sur un fil d'origine, en nickel-chrome, l'enregistrement obtenu lors du passage du four (à une température donnée  $T$ ) présente un aspect très chaotique, mais bien reproductible. Chaque accident du tracé est donc lié au passage du four en un point bien déterminé du fil.

b) Un point donné du fil subit un traitement particulier : par exemple, un chauffage pendant un certain temps à une température déterminée  $\theta^\circ$ , ou bien une torsion mécanique. Par la suite, le passage du four, à  $T^\circ$  (on choisit d'abord  $T^\circ < \theta^\circ$  C), au niveau du point « marqué », donne lieu à un signal caractéristique A fort net (fig. 5 a). Le signal B est obtenu au passage du four en sens contraire (fig. 5 a).

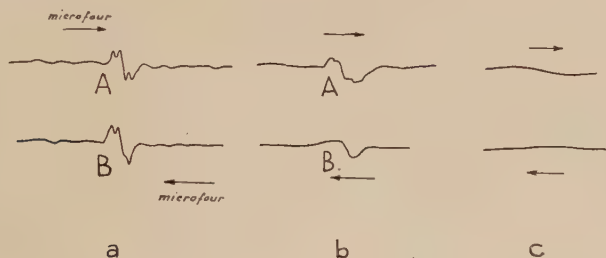


Fig. 5. — Enregistrement des f. e. m. prenant naissance dans le fil lors du déplacement du microfour.

c) Si l'on réalise maintenant un nouveau passage du four à  $T \gg \theta^\circ$  C, le signal A est transformé et affaibli (fig. 5 b). Il est supprimé par le passage suivant (fig. 5 c).

Ces expériences nous ont permis de comprendre l'origine du bruit de fond et de prendre les mesures propres à le supprimer : les fils de couple doivent être aussi peu « torturés » que possible au cours de leur manipulation et de leur mise en place ; les divers circuits thermo-électriques étant en place, un recuit s'impose, à température assez élevée ; enfin et surtout, les fils de couples doivent être soigneusement calorifugés sur un parcours assez long.

Grâce à ces précautions, les tracés deviennent « propres ». Néanmoins, hors des faibles vitesses de chauffe (quelques  $^\circ$  C/minute), de légères perturbations restent encore possibles ; mais il s'agit désormais de fluctuations de faible amplitude (1 à 2 mm sur les tracés) largement étalées dans le temps (1 à plusieurs minutes), et beaucoup moins gênantes.

**Performances.** — **Champ d'utilisation.** — Entre la température ambiante et  $1\,000^{\circ}\text{C}$  dans l'appareil « chaud ».

Entre  $-170^{\circ}\text{C}$  et  $+50^{\circ}\text{C}$  dans l'appareil « froid ».

**Sensibilité.** — La notion de sensibilité dans un dispositif de ce type est assez difficile à définir. Prenons le cas de l'appareil « à chaud » : les couples utilisés donnent des f. e. m. de l'ordre de  $40$  à  $60\ \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ . La largeur utilisable des enregistrements (soit  $200\text{ mm}$  environ) correspond à  $7/10^{\circ}$  ou  $10/10^{\circ}\text{C}$  « différentiel ». Une déviation de  $0,003^{\circ}\text{C}$  est donc encore lisible, en principe. C'est là l'ordre de grandeur de la hauteur des signaux obtenus (fig. 10 d) dans l'analyse de fins cristaux de tridymite dont la masse est de l'ordre du microgramme ; leur transformation  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  met en jeu environ  $1\text{ cal/g}$  <sup>(23)</sup> ; c'est donc un effet de l'ordre de la microcalorie que nous décelons dans ce cas. Mais, et ceci est essentiel, cette énergie est libérée (ou absorbée) en un temps très bref. Le même effet étalé sur une minute, par exemple, serait certainement passé inaperçu.

Il est clair qu'une déviation donnée, constante, du spot correspond à une puissance sensiblement constante absorbée ou émise dans l'échantillon (ce serait, par exemple, le cas idéal d'un échantillon radioactif). Il semble donc logique de caractériser la sensibilité par un seuil de puissance décelable, à une température donnée. De ce point de vue, nous estimons qu'à  $200^{\circ}\text{C}$  ce seuil est de l'ordre de  $1$  ou  $2\ \mu\text{W}$  pour notre dispositif (il sera d'ailleurs sans doute possible de l'abaisser).

Mais cette indication doit-elle encore être nuancée : nous avons indiqué la possibilité de fluctuations parasites « de longue période ». Envisageons alors les deux éventualités suivantes :

a) Au niveau de l'échantillon, une faible puissance se manifeste brusquement, dure un temps bref, et disparaît rapidement encore. Le signal correspondant se détache, très net, sur le thermogramme (ce sont là les circonstances de la figure 10 d).

b) Si, au contraire, la même puissance s'installe progressivement, dure un temps pas trop court, puis disparaît lentement aussi, on conçoit qu'il sera bien difficile de distinguer le signal obtenu d'une fluctuation parasite du tracé. L'effet thermique  $W$  est pourtant plus important dans le second cas, et la puissance maximale mise en jeu est la même. C'est donc non seulement  $P = dW/dt$  qu'il convient de considérer, mais encore  $dP/dt$ . Vu dans cette perspective, on peut dire que le dispositif joue le rôle d'un « filtre passe-haut », particulièrement adapté à l'étude des phénomènes à cinétique rapide, mais possédant par contre de médiocres qualités d'intégrateur.

<sup>(23)</sup> In référ. <sup>(11)</sup>, p. 276.

Il y a donc, en général, intérêt à réaliser une première  $\mu$ -A. T. D., à grande vitesse de chauffe, accroissant ainsi l'irréversibilité des processus et les  $dP/dt$ . Une fois l'effet mis en évidence, des analyses plus lentes permettent de mieux préciser sa situation dans l'échelle des températures (voir plus loin), voire sa cinétique. Ajoutons qu'on peut envisager d'accroître considérablement la sensibilité du galvanomètre de mesure ; on peut même espérer réaliser un système de mesure de très grande sensibilité et de très faible temps de réponse : le problème reste toujours celui de la stabilité de la ligne de base et du rapport signal/parasite.

**Temps de réponse : pouvoir séparateur d'effets thermiques rapprochés.** — Nous avons réalisé artificiellement un état stationnaire de déséquilibre thermique des deux soudures (fig. 6). Un fil de cuivre très fin sort d'un petit réservoir pouvant contenir de l'eau tiède, par exemple. Son extrémité *a* plonge, avec ou sans contact, dans la soudure porte-échantillon. On enregistre le tracé correspondant à cet état. Il s'agit évidemment d'une parallèle à l'axe du papier. Le fil qui peut glisser à travers le fond du réservoir est ensuite brusquement soulevé de quelques  $1/10$  de millimètre. Un nouvel état stationnaire s'établit, donnant lieu sur le tracé à une nouvelle parallèle. Le passage d'un état à l'autre se traduit par une courbe d'allure exponentielle, avec une constante de temps de l'ordre de la  $1/2$  seconde.

Bien que ces conditions expérimentales soient assez différentes des conditions d'utilisation, on a là une indication intéressante. Elle nous montre que le temps de réponse à une perturbation thermique se manifestant au niveau du cristal analysé est pratiquement celui du système galvanomètre-enregistreur.

C'est ce que nous résumons en attribuant à notre dispositif analyseur un caractère oscillographique. Corrélativement, il jouit d'un excellent pouvoir de résolution : nous entendons par là que les effets thermiques très rapprochés dans le temps ou, ce qui revient au même dans la circonstance, dans l'échelle des températures, sont nettement séparés. L'étude du polymorphisme de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , par exemple, nous montre tout à fait distincts des effets séparés par  $1/100$  de degré centigrade. Nous croyons que c'est là un des avantages essentiels de la micro-méthode.

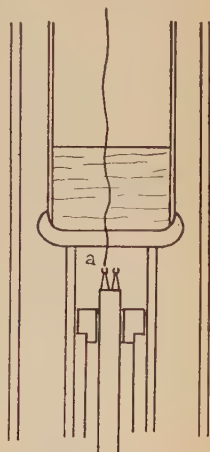


Fig. 6. — Dispositif pour étudier le temps de réponse à une perturbation thermique.

**Précision dans la détermination des températures de transformation.** — On enregistre en fait la température de la soudure 3 (fig. 2). La qualité de cette mesure dépend évidemment de celle de l'étalonnage du couple et de celle du potentiomètre-enregistreur. Mais ceci n'est qu'un aspect de la question ; le problème essentiel est de savoir dans quelle mesure la température ainsi observée est bien celle de l'échantillon.

De nombreux essais effectués sur des transformations connues et sans hystérésis (fusion Sn et Pb, quartz  $\alpha \rightarrow$  quartz  $\beta$ ), il ressort que pour de fortes vitesses de chauffe (par exemple : 25° C/minute), le début du signal se situe toujours trop tôt, l'avance pouvant atteindre quelques degrés.

Ceci n'est pas très étonnant : le rayonnement joue un rôle fondamental dans le chauffage ; or, le rapport surface/volume est beaucoup plus grand pour l'échantillon que pour la soudure dont la masse est de l'ordre du milligramme. De plus, celle-ci est reliée aux fils, qui sont bons conducteurs ; ces fils pompent certainement une certaine puissance (nous avons vérifié qualitativement que le gradient de température, le long des fils, à partir de la soudure, est négatif, au cours d'un chauffage).

Rappelons enfin que l'étude de la dérive nous a aussi montré la possibilité d'un écart de quelques 1/10° C entre deux soudures « à vide », lorsque le chauffage est brutal.

Par contre, l'accord est excellent, limité seulement par la précision de l'enregistreur de température lorsque la vitesse de chauffage n'est pas trop grande ( $\frac{dT}{dt} \leq 3^\circ \text{ C/minute}$  pour fixer un ordre de grandeur). Voir par exemple : la figure 27 relative à la fusion d'une parcelle de lithium.

**Essais et validité de mesures quantitatives.** — L'idée d'utiliser quantitativement l'A. T. D. est déjà ancienne <sup>(24)</sup>. L'hypothèse la plus simple généralement admise est que, à une température donnée, l'aire des pics est proportionnelle à la grandeur de l'effet thermique correspondant ; l'expérience vérifie souvent le fait en première approximation et les traitements mathématiques dont nous avons parlé apportent leur caution à ces résultats.

Nous avons voulu estimer le degré de validité de cette règle simple, dans le cas très particulier de notre dispositif ; sans préjugé favorable excessif, nous devons le dire. Nous avons choisi des phénomènes commodes : la fusion du lithium, du zinc, de l'étain, du plomb, et la transformation du premier ordre de AgI à 144° C. Les

(24) J. ORCEL, *Congrès Intern. Mines, Met. Geol. Appl.*, 7<sup>e</sup> Session, Paris, octobre 1935 : Géol., 1359-1373.

mesures d'aires étaient faites en projetant optiquement les tracés, puis en planimétrant les agrandissements. La précision est médiocre : quelques centièmes. Le graphique de la figure 7, où sont portés en abscisses les chaleurs latentes mises en jeu à chaque expérience, et

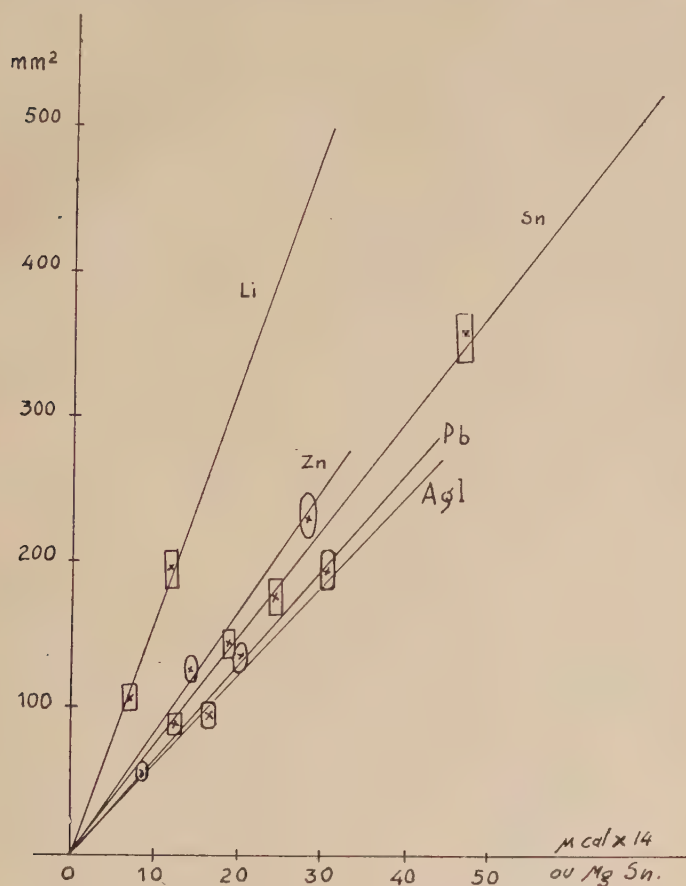


Fig. 7. — Aire des signaux correspondant à la fusion-cristallisation de Li, Zn, Sn, Pb et à la transformation de AgI, pour des échantillons de masses différentes.

en ordonnées l'aire (réelle) des signaux correspondants, montre que la règle de proportionnalité est assez bien vérifiée (de façon même presque inattendue) lorsqu'il s'agit du même phénomène, avec un mode opératoire bien constant, seule différant la masse d'échantillon



(il importe d'ailleurs que cet échantillon ne dépasse pas hors du microcreuset). L'aire des signaux obtenus au refroidissement est voisine de celle des signaux au chauffage, du moins lorsque les  $dT/dt$  sont du même ordre en valeur absolue (\*).

Comparant maintenant les résultats obtenus pour des phénomènes distincts, on constate que la règle n'est plus du tout valable. On voit, par exemple, que la fusion du lithium est en quelque sorte « privilégiée ». L'analyse de ce phénomène s'avère assez difficile ; en particulier, la considération de la température de transformation n'explique rien. Il est cependant probable que le volume spécifique et l'état de surface de l'échantillon interviennent dans le mécanisme d'échange du flux thermique entre soudure et échantillon. Quoi qu'il en soit, ces résultats expérimentaux semblent limiter sérieusement pour le moment l'emploi du dispositif en microcalorimètre à radiation, et les évaluations quantitatives doivent être très prudentes dès que changent les conditions expérimentales.

**Exemples de tracés obtenus au-dessus de la température ambiante.** — Transformation d'un métal : le thallium. — L'analyse,

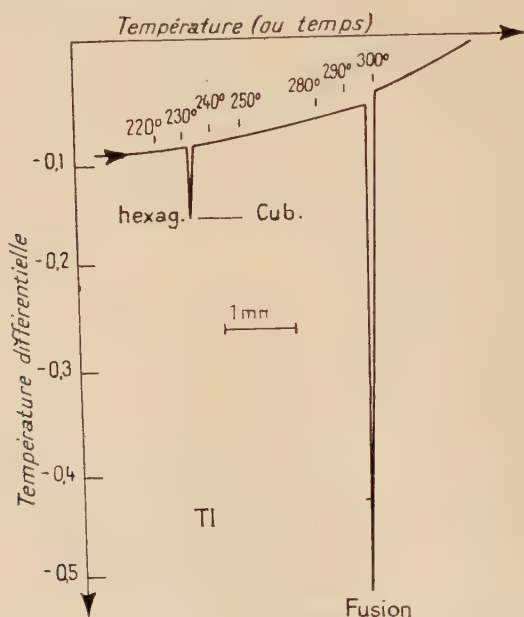


Fig. 8. — Thermogramme de chauffage d'un microéchantillon (33  $\mu$ g) de thallium. Vers le bas, les signaux indiquent un phénomène endothermique.

(\*) En première approximation on a considéré comme constant le pouvoir thermoélectrique  $\frac{dT_{ec}}{dE_{volt}}$ , du couple, dans le domaine de température exploré.

réalisée en atmosphère d'argon, sur un fragment de 33  $\mu\text{g}$  de thallium, indique (fig. 8) successivement le passage de la forme hexagonale à la forme cubique, vers 232°, puis la fusion du métal. Le chauffage est conduit rapidement, car le contact du thallium et de la soudure porte-échantillon est des plus redoutables.

**Transformation  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  du quartz et de la tridymite.** — QUARTZ. — Cette transformation met en jeu 4 cal/g. La figure 9 reproduit les tracés obtenus dans la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  réversible, de 35  $\mu\text{g}$  de quartz.

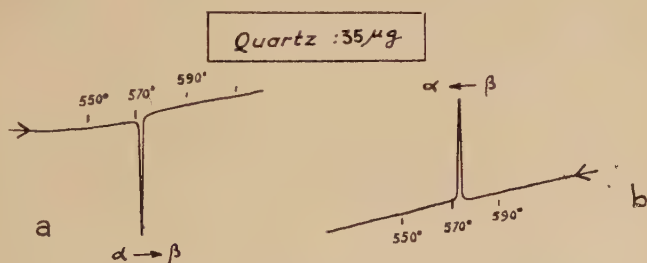


Fig. 9. — Thermogramme d'un échantillon de quartz : transformation  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ .

**TRIDYMITE (\*).** — Fig. 10 a et a' : 1<sup>er</sup> chauffage et 1<sup>er</sup> refroidissement.

Fig. 10 b et b' : 2<sup>e</sup> chauffage et 2<sup>e</sup> refroidissement.

Fig. 10 c et c' : chauffage brutal et refroidissement du même échantillon.

Il est remarquable que les signaux multiples obtenus lors des trois refroidissements soient presque superposables d'un cycle à l'autre. Ils correspondent certainement aux diverses unités cristallines constituant l'échantillon. La figure 10 d et d' est relative à une inclusion dont la masse est de l'ordre du microgramme. Remarquons que, dans tous les cas, la transformation au chauffage (vers 145° C) n'a pas lieu à la même température qu'au refroidissement, où les signaux s'étalent sur une vingtaine de degrés, avec une intensité maximale vers 115° C. Il y a là une notable différence avec le cas du quartz.

(\*) Cristaux extraits des géodes d'une lave dacitoïde du Krakatoa ; M. le Professeur OrceI, Membre de l'Institut, et Professeur au Muséum d'Histoire Naturelle, nous a suggéré cette étude de la tridymite et confié des fragments de lave. Nous le prions d'accepter l'expression de notre respectueuse reconnaissance pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail.

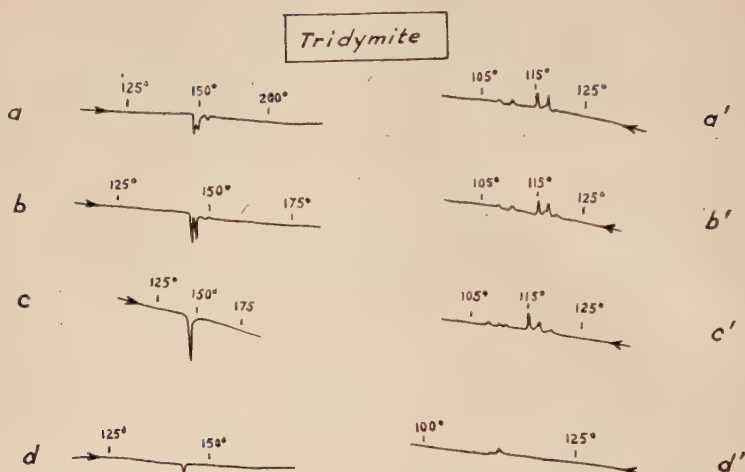


Fig. 10. —  $\mu$ -A. T. D. d'une lamelle de tridymite : a-a', b-b', c-c', cycles successifs de chauffage-refroidissement. d-d' :  $\mu$ -A. T. D. d'une inclusion de 1  $\mu$ g environ.

La transformation  $\lambda$  du nitrate de sodium. — Exemple type de transformation du deuxième ordre <sup>(25)</sup> <sup>(26)</sup> <sup>(27)</sup> <sup>(28)</sup>. Les tracés (fig. 11 a et b) relatifs à un fragment de 42  $\mu$ g montrent bien la progressivité de la

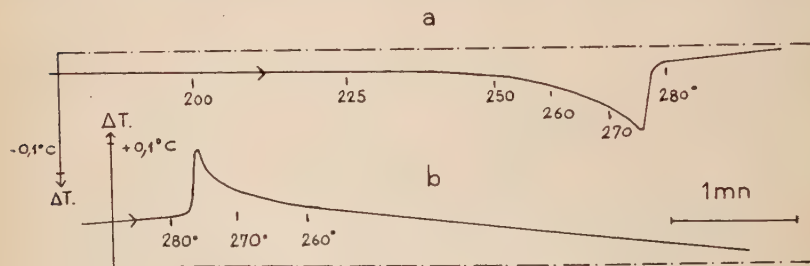


Fig. 11. —  $\mu$ -A. T. D. de 42  $\mu$ g de  $\text{NaNO}_3$ , préalablement fondus dans le microcreuset : transformation  $\lambda$ .

transformation, sa fin brutale au chauffage, ou son début brutal également au refroidissement. Au chauffage, il n'est pas facile de déterminer avec précision le début de la transformation. Dans nos

<sup>(25)</sup> L. PAULING, *Phys. Rev.*, 1930, **22**, 480.

<sup>(26)</sup> R. H. FOWLER, *Proc. Roy. Soc.*, 1935, A **149**, 1.

<sup>(27)</sup> H. MIEKK-OJA, *Ann. Acad. Scient. Fenn.*, 1941, A **1**, n° 7.

<sup>(28)</sup> J. FRENKEL, *Kinetic theory of liquids*, Dover Publ., N. Y., 1955, II, 5.

thermogrammes les plus soignés, ce début semble se situer vers  $230^{\circ}\text{C}$ , valeur en bon accord avec les résultats connus.

**Exemples de thermogrammes à basse température. — La fusion du mercure.** — La figure 12 *a* représente l'aspect de l'échantillon en place dans la soudure et le tracé 12 *b* montre l'effet endo-

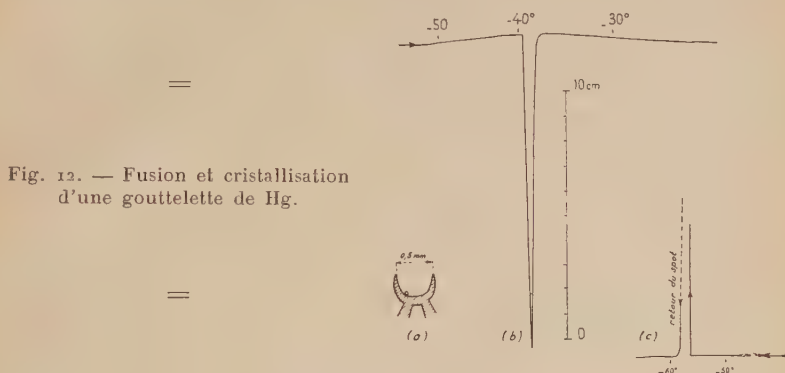


Fig. 12. — Fusion et cristallisation d'une gouttelette de Hg.

thermique au chauffage. Le thermogramme de refroidissement (fig. 12 *c*) fait apparaître une surfusion considérable (avec décrochement du suiveur de spot qui ne peut suivre un signal aussi « raide »).

**Transformation du titanate de baryum.** — On sait qu'en dehors de son point de Curie ferroélectrique vers  $120^{\circ}\text{C}$ , le titanate de baryum présente, à plus basse température, deux transitions du premier ordre :

- a*) Forme tétragonale  $\rightleftharpoons$  Forme orthorhombique vers  $0^{\circ}\text{C}$ .
- b*) Forme orthorhombique  $\rightleftharpoons$  Forme trigonale vers  $-80^{\circ}\text{C}$ .

Nous avons cherché à les mettre en évidence, sur un fragment ( $m = 50\text{ }\mu\text{g}$ ) d'un monocristal. Les tracés 13 *a* et *b* donnent respecti-

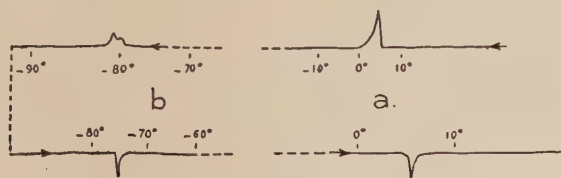


Fig. 13. —  $\mu\text{-A. T. D.}$  d'un monocristal de  $50\text{ }\mu\text{g}$  de  $\text{BaTiO}_3$ .

vement  $+5^{\circ}\text{C}$  et  $-78^{\circ}\text{C}$  pour ces deux transformations. La littérature indique  $0,06\text{ cal}$  par gramme pour la transformation *b*.

## DEUXIÈME PARTIE

**RECHERCHES SUR LE POLYMORPHISME  
DE  $\text{KNO}_3$  ET  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   
ÉTUDE DU LITHIUM PRÉCIPITÉ DANS  $\text{LiF}$  IRRADIÉ  
AUX NEUTRONS THERMIQUES**

## CHAPITRE III

**Le polymorphisme du nitrate de potassium  
à la pression atmosphérique.**

**Généralités.** — Il est bien établi que le nitrate de potassium est stable à la température ordinaire sous la forme orthorhombique, type aragonite (forme II ou  $\beta$ ), et à température plus élevée, à  $150^\circ \text{C}$  par exemple, sous une forme trigonale type calcite (forme I ou  $\alpha$ ). Mais le mécanisme de la transformation et la possibilité d'apparition au refroidissement d'une forme intermédiaire (forme III ou  $\gamma$ ) ont donné lieu à différentes interprétations.

Kracek <sup>(29)</sup>, après une étude extrêmement soignée par A. T. D. et dilatométrie sous pression, estime que la forme III est une forme présentant un domaine propre de stabilité sous une pression supérieure à 80 atmosphères. A la pression ordinaire, c'est en l'absence totale d'humidité que le refroidissement conduit de la forme I à la forme III (métastable) et ensuite seulement à la forme II, alors qu'en présence d'humidité la transformation  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  est réversible vers  $128^\circ$ .

Leonhardt et Borchert <sup>(30)</sup>, étudiant ce polymorphisme aux rayons X (diagrammes de Laue et de D-S) ont proposé une tout autre interprétation de l'étape  $\text{I} \rightarrow \text{III}$ , qui serait le passage du cristal I trigonal, bien recristallisé, à un cristal mosaïque III, avec

<sup>(29)</sup> F. C. KRACEK, *J. Phys. Chem.*, 1930, **34**, 225.

<sup>(30)</sup> J. LEONHARDT et W. BORCHERT, *Naturwiss.*, 1936, **24**, 412 ; W. BORCHERT, *Z. für Krist.*, 1936, **95**, 28.



de forts déplacements relatifs des blocs élémentaires. Cette façon de voir a été largement répandue <sup>(31)</sup>.

Cependant, Barth <sup>(32)</sup>, reprenant l'étude radiocristallographique, conclut différemment, considérant la forme III comme une forme particulière, bien définie, qu'il classe dans le groupe spatial  $C_{3v}^5$ ; enfin, Miek-Oja <sup>(33)</sup>, à la suite de mesures calorimétriques, conclut à la difficulté d'interprétation de la transition I  $\rightarrow$  III.

Il nous a paru intéressant d'étudier ce polymorphisme sur de très petits fragments cristallins, en mettant à profit le fort pouvoir de résolution de notre microméthode et la souplesse de commande du régime de chauffage-refroidissement.

Nous avons utilisé du nitrate plusieurs fois recristallisé. Sur les aiguilles prismatiques obtenues (forme II), nous avons prélevé des fragments de 10 à 25  $\mu$ g.

Leurs thermogrammes diffèrent sensiblement, toutes choses égales d'ailleurs, avec le passé thermique, la vitesse  $dT/dt$  de chauffage ou de refroidissement, l'état de division de l'échantillon (fragment unique ou broyé plus ou moins finement). L'influence de ces paramètres, auxquels il convient d'ajouter le rôle certainement très important de l'humidité résiduelle, complique assez sérieusement l'interprétation des tracés. Nous nous limiterons aux phénomènes observés sur des fragments cristallins « monobloc ». L'aspect extérieur de ces échantillons est toujours resté essentiellement le même à travers les divers traitements thermiques, sauf en ce qui concerne la cassure dont l'aspect chaotique était adouci par le chauffage. Les cristaux préparés depuis quelques jours et conservés à l'exsiccateur, sous un bon vide et en présence de perchlorate de magnésium, n'étaient sans doute pas pour autant dépourvus de toute trace d'humidité interne : leur chauffage pendant une heure à 130° C conduit à une perte de poids de l'ordre 1 à 2 millièmes.

**Le premier chauffage.** — L'allure du thermogramme dépend beaucoup de la vitesse  $dT/dt$ . Les tracés de la figure 14 sont relatifs à des échantillons très semblables, chauffés à des vitesses différentes :

14 a : vitesse : 25° C/minute : un signal unique vers 127° C.

14 b : vitesse : 5° C/minute : un bloc de signaux élémentaires entre 128° et 138° C.

14 c : vitesse : 1° C/minute : la zone de distribution des signaux élémentaires s'étend entre 133° et 150° C.

<sup>(31)</sup> J. E. HILLER, *Grundriss der Kristallchemie*, 1952, de Gruyter et Co., Berlin W, p. 210.

<sup>(32)</sup> F. W. BARTH, *Z. physik. Chem.*, 1939, B 43, 448.

<sup>(33)</sup> Voir référ. <sup>(27)</sup>.

Ces variations s'expliquent bien dans le cadre d'un processus de germination et croissance : les pics élémentaires correspondent à la transformation de domaines cristallins distincts ; le retard à la trans-

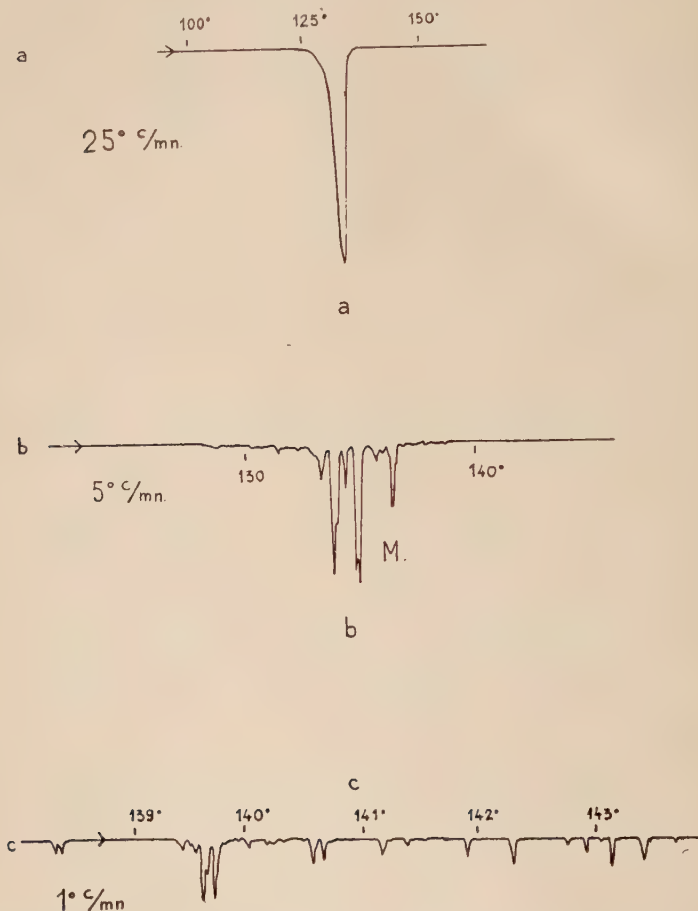


Fig. 14. — Thermogrammes, à différentes vitesses de chauffage, d'un fragment ( $\sim 20 \mu\text{g}$ ) de  $\text{KNO}_3$ .

formation lié à l'apparition de germes (surchauffe) est variable avec chaque domaine. Mais un chauffage rapide accroît l'irréversibilité de la transformation dans les premières régions affectées et cette perturbation brutale provoque de proche en proche une transformation

rapide et totale de l'ensemble du cristal. On n'observe aucun autre effet thermique appréciable jusqu'à la fusion. Cependant, pour la suite de l'exposé, il convient de distinguer deux cas : celui où l'on n'a pas chauffé l'échantillon au-delà de  $150^{\circ}$  environ et celui où l'on est parvenu au voisinage de  $200^{\circ}$  C.

**Le refroidissement.** — Si la température n'a pas dépassé  $150^{\circ}$  C, le refroidissement à une vitesse de  $3^{\circ}$  C/minute donne le tracé,

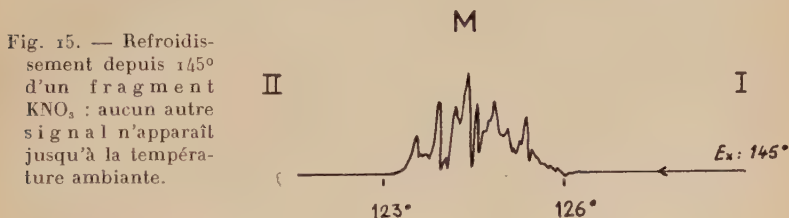


Fig. 15. — Refroidissement depuis  $145^{\circ}$  d'un fragment  $\text{KNO}_3$  : aucun autre signal n'apparaît jusqu'à la température ambiante.

figure 15. sans autre signal jusqu'à la t. amb. La comparaison des tracés, figure 14 b et figure 15, évoque, au retard près, une réversibilité de la transformation. Nous reviendrons sur ce point.

Si la température a atteint  $200^{\circ}$  C environ, le refroidissement, entre-

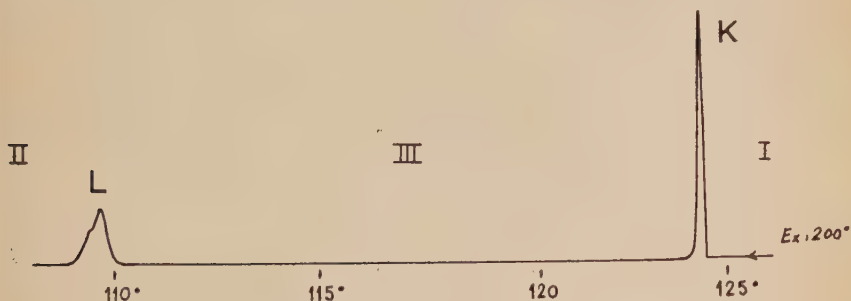


Fig. 16. — Refroidissement du même fragment  $\text{KNO}_3$  (cf. fig. 15), à partir de  $200^{\circ}$  C.

pris aussitôt après, donne le tracé, figure 16, tout à fait différent de celui de la figure 15. Le signal K traduit un phénomène exothermique rapide concernant d'un seul coup l'ensemble de l'échantillon. La température où il se manifeste est assez bien définie, en général entre  $122^{\circ}$  et  $126^{\circ}$  C. Le signal L correspond à un phénomène plus diffus, plus étalé ; sa situation est très « flottante » dans l'échelle

des températures. Nous l'avons observé entre  $80^{\circ}\text{C}$  et  $118^{\circ}\text{C}$ . Plus bas il se manifeste, plus il est étalé, au point de passer parfois inaperçu. Et il se manifeste d'autant plus bas que le cristal a été mieux « recuit ».

**Premières conclusions.** — On peut d'abord éliminer l'hypothèse d'une nouvelle forme qui serait apparue entre  $150^{\circ}$  et  $200^{\circ}$  et qui aurait échappé à la  $\mu$ -A. T. D. : les diagrammes X montrent qu'on a bien la même forme trigonale à  $150^{\circ}$  et à  $200^{\circ}\text{C}$ . Par contre, le chauffage à  $200^{\circ}\text{C}$  doit avoir pour effet une recristallisation à partir des domaines de la forme I présents à  $150^{\circ}\text{C}$ . Ainsi, dans les tracés 15 et 16, on a, au-dessus des signaux M et K, du nitrate sous la forme trigonale (les deux états ne sont cependant pas équivalents) et, au-dessous des signaux M et L, on a la même forme II orthorhombique.

Nous vérifions donc que la transformation  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  peut se faire soit directement, soit par une étape intermédiaire III (ou  $\gamma$ ).

**Retour sur le processus  $\text{I} \rightarrow \text{II}$ , lorsqu'on s'est peu écarté de la zone de transition** (de  $120^{\circ}$  à  $140^{\circ}\text{C}$ ). — Nous avons parlé de réversibilité à propos des tracés 14 b et 15. Si, maintenant, on réalise un premier chauffage avec douceur et on inverse ensuite  $dT/dt$  peu après la fin de la transformation  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  (vers  $145^{\circ}\text{C}$

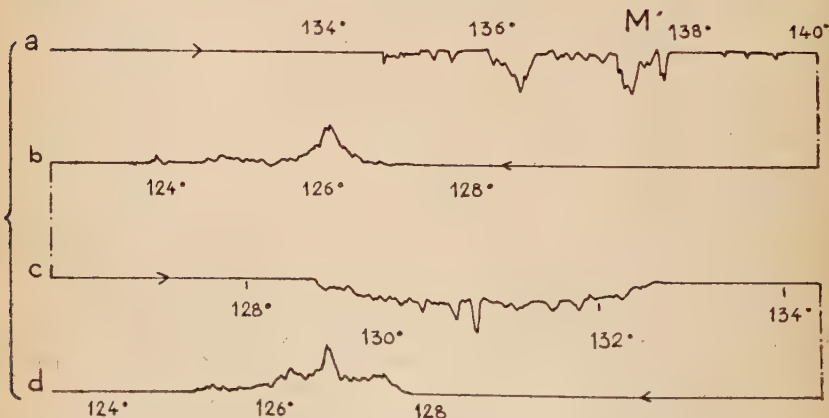


Fig. 17. — Transformation d'un fragment  $\text{KNO}_3$  lorsqu'on s'écarte peu de la zone de transition.

par exemple), on obtient le tracé 17 a et b. Sans descendre au-dessous de  $120^{\circ}\text{C}$ , un nouveau cycle donne les tracés 17 c et d. Si, au contraire, on a laissé le refroidissement de 17 b se poursuivre

jusqu'à la t. amb., on obtient, en réchauffant, le tracé 18 qui traduit incontestablement une « surchauffe ». Cette « surchauffe » est absolument systématique lorsque l'échantillon a déjà subi une fois la transformation  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  puis est revenu à la t. amb. Elle peut atteindre  $10^\circ$  à  $15^\circ$  et le signal correspondant est toujours très aigu.

La transformation  $\text{I} \rightarrow \text{II}$ , au cours de cycles où T n'a jamais dépassé  $155^\circ \text{C}$ , a été étudiée par Ubbelohde et al. <sup>(34)</sup> sur des mono-

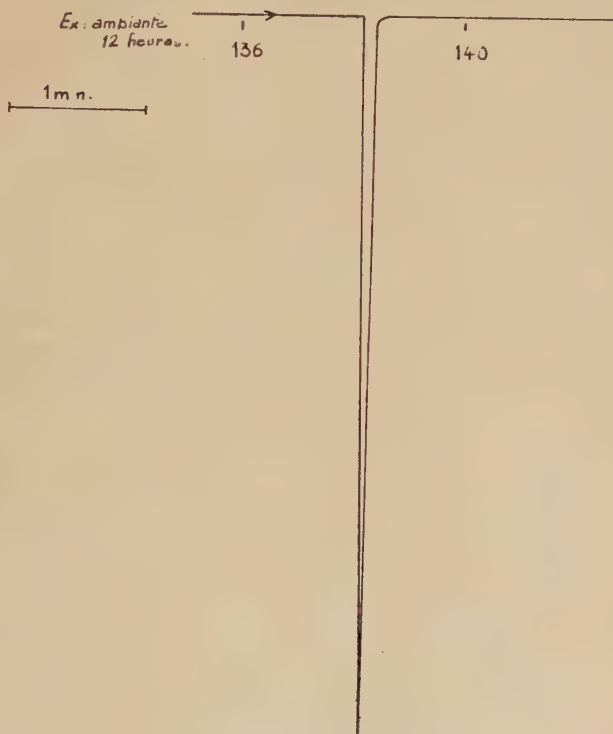


Fig. 18. — Surchauffe dans la transformation  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  d'un cristal  $\text{KNO}_3$ .

cristaux, au moyen de diagrammes de Laue et de cristal tournant : lorsque le cycle comportant la transformation a été bouclé, on retombe en général sur un pseudomonocristal, exceptionnellement sur un vrai monocristal (\*) ; il y a une très faible corrélation entre les

<sup>(34)</sup> S. W. KENNEDY, A. R. UBBELOHDE et I. WOODWARD, *Proc. Roy. Soc.*, 1954, A, 303.

(\*) Résultats en accord avec les observations de M<sup>lle</sup> P. Meyer (Laboratoire de Physique des Solides) qui a suivi et filmé, au microscope polarisant à platine chauffante, l'évolution de très petits monocristaux  $\text{KNO}_3$ .



directions des axes cristallographiques de l'état final et de l'état initial, mais la corrélation est beaucoup plus forte lorsque le cristal n'a pas été spécialement desséché. On peut admettre, avec ces auteurs, qu'au cours de la transformation les domaines cristallins passent d'un arrangement défini à un autre, par l'intermédiaire d'un état dont la structure assez indéterminée autorise la croissance vers l'une ou l'autre forme.

Leonhardt et Borchert <sup>(30)</sup> suggéraient de leur côté l'existence, juste au-dessus de la région de transition, de deux types de « germes », les uns « liés » au réseau initial, les autres « libres » et qui seraient responsables de la recristallisation de la forme  $\alpha$  (ou I) à plus haute température.

Nos propres observations semblent en tout cas montrer une réversibilité relativement aisée de la transformation  $I \rightarrow II$  lorsqu'on s'est peu écarté de la zone d'équilibre. Les pics élémentaires sont nombreux, sur les thermogrammes 17, et peu aigus. Par contre, lorsqu'on s'est éloigné davantage de  $T_c$ , l'allure très différente des phénomènes suggère que la croissance d'une structure nouvelle se fait à partir de germes dont la probabilité d'apparition est faible : on a, en effet, une surchauffe importante à la montée en température (fig. 18) et une modification radicale du processus à la descente (fig. 16).

**Précisions concernant l'étape intermédiaire III.** — Nous avons vu que la phase III (ou  $\gamma$ ) apparaît en général au cours du refroidissement à partir de  $200^\circ \text{C}$ . Précisons nos observations : refroidissant à vitesse convenable ( $3^\circ \text{C}/\text{minute}$  par exemple) un échantillon qu'un premier chauffage venait de porter à  $200^\circ \text{C}$ , nous avons arrêté le refroidissement dès que le signal K s'est manifesté (fig. 19) et avons réchauffé immédiatement après (la température minimale atteinte était de  $117^\circ \text{C}$ ). On a alors le signal K' (fig. 19 b) qui semble bien être l'image de K (fig. 19 a). On ne dépasse pas la température de  $130^\circ \text{C}$  et on inverse à nouveau  $dT/dt$  : on obtient alors un tracé (19 c) tout à fait analogue à celui de la figure 16.

Il est donc peu douteux que  $I \rightarrow III$  soit une transformation réversible. Nous avons d'ailleurs pu la réaliser plusieurs fois de suite dans les deux sens en faisant « osciller » la température autour de la zone  $120^\circ \text{C}$ - $130^\circ \text{C}$ . Ces « oscillations » ne paraissent pas affecter l'apparition ultérieure de  $III \rightarrow II$  à plus basse température.

**Interprétation.** — Kracek a insisté sur le rôle de l'humidité dans les processus de transformation  $I \rightarrow II$  ou  $I \rightarrow III \rightarrow II$ , et bien établi qu'en présence d'eau on a  $I \rightarrow II$  directement. Sans doute, l'effet d'un chauffage à  $200^\circ \text{C}$  peut-il être de supprimer des traces

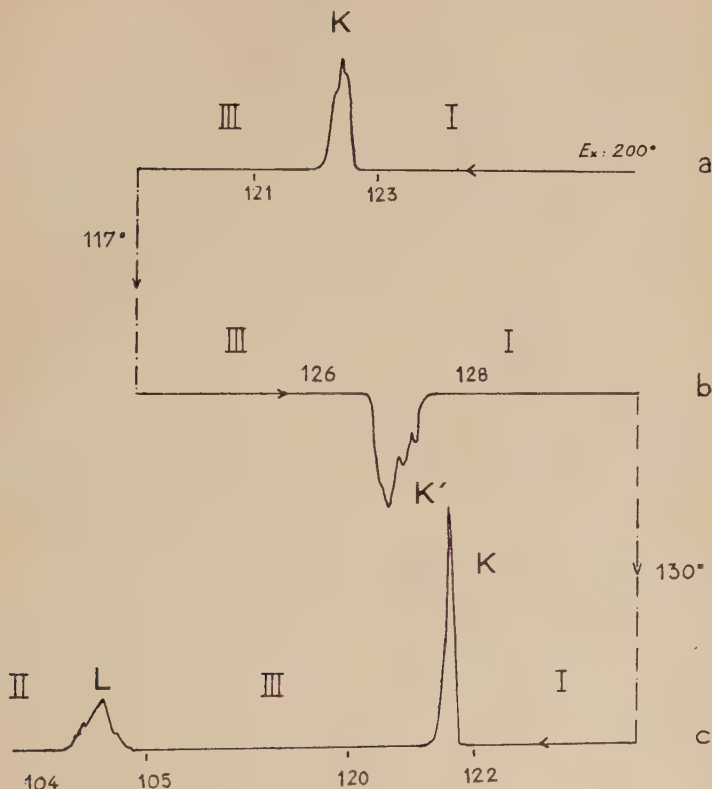


Fig. 19. — Réversibilité de la transformation  $I \rightarrow III$  de  $KNO_3$ .

d'humidité ; indiquons néanmoins qu'après chauffage pendant 48 heures à  $120^\circ \text{C}$ , dans le but de bien dessécher un échantillon « vierge », un cycle thermique avec maximum à  $150^\circ \text{C}$  a encore donné le processus  $I \rightarrow II$  et non  $I \rightarrow III \rightarrow II$ .

Nous pensons, comme Leonhardt et Borchert, que l'apparition du processus  $I \rightarrow III \rightarrow II$  est surtout lié à la recristallisation de la forme I à température élevée ( $200^\circ$ ). Mais les conclusions de ces auteurs sur la nature de la forme III (forme mosaïque de I) paraissent difficilement compatibles d'une part avec l'énergie mise en jeu dans  $I \rightarrow III$  (plus de la moitié de l'énergie correspondant à  $I \rightarrow II$ , pour autant que sont significatives les aires des signaux), d'autre part et surtout avec le fait que cette transformation  $I \rightarrow III$  est parfaitement réversible.

On doit pouvoir expliquer les phénomènes faisant intervenir la phase III par les difficultés de germination de la phase II au sein d'une structure I bien cristallisée. Du fait de cette difficulté, on peut abaisser la température de la forme I depuis 200° C jusqu'à 125°-122° C. Mais, à cette température, la forme trigonale classique doit devenir métastable, non seulement par rapport à la forme orthorhombique II, mais aussi par rapport à une nouvelle forme III (elle-même métastable) (Kracek).

Le signal L (fig. 16 et 19) est alors attribuable à la transformation  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  qui se produit plus ou moins difficilement (\*).

**Remarques générales concernant ce polymorphisme et conclusions.** — Les résultats que nous avons rapportés sont valides, en quelque sorte, statistiquement ; car, sur le très grand nombre d'A. T. D. réalisées, quelques comportements irréguliers se sont manifestés. C'est ainsi, par exemple, que le refroidissement à vitesse moyenne d'un échantillon, dont la température n'avait atteint que 150° C, et pour un bref moment, a néanmoins laissé apparaître le processus  $\text{I} \rightarrow \text{III} \rightarrow \text{II}$ . Il est cependant peu douteux que, dans l'ensemble de nos essais, la forme III n'apparaît que si le cristal a été amené à une température suffisamment élevée au-dessus de la zone de transition  $\text{II} \rightarrow \text{I}$ . Par ailleurs, il apparaît aussi que  $\text{III} \rightarrow \text{II}$  se fait d'autant plus bas et d'autant plus difficilement que l'échantillon a été mieux « recuit », c'est-à-dire, sans doute, mieux recristallisé sous forme trigonale. Ces résultats, ainsi que la parfaite réversibilité de  $\text{I} \rightleftharpoons \text{III}$  sont les principales conclusions à tirer de cette étude.

Quant à la nature de la forme III, des analogies avec le nitrate d'ammonium <sup>(35)</sup> <sup>(35 bis)</sup> pouvaient suggérer un changement d'orientation des plans des groupements  $\text{NO}_3$ , expliquant aussi l'accroissement de biréfringence au microscope polarisant. Des expériences récentes <sup>(36)</sup> viennent de montrer que cette forme III est ferroélectrique, sa ferroélectricité provenant d'un léger déplacement des  $\text{NO}_3$  dans la maille de la forme I.

(\*) Les observations au microscope polarisant (M<sup>lle</sup> Meyer) sur des cristaux beaucoup plus petits que nos échantillons concordent assez bien avec nos résultats : vers 122°-126° C, apparaît au refroidissement une brusque variation de la biréfringence et plus bas, avec des retards parfois considérables, pouvant atteindre une heure ou même un jour à l'ambiante, on observe la transformation définitive.

<sup>(35)</sup> S. B. HENDRICKS, POSNJACK et F. C. KRACEK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 2766.

<sup>(35 bis)</sup> J.-J. MORAND, *Thèse Lille*, 1955.

<sup>(36)</sup> S. SAWADA, S. NOMURA et S. FUJII, *J. Phys. Soc. Japan*, décembre 1958, 13, 1549.

## CHAPITRE IV

## Le polymorphisme du sulfate de sodium.

**Généralités.** — Le polymorphisme du sulfate  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  présente un tableau assez compliqué. Les résultats apparaissent très différents suivant que l'échantillon étudié est bien sec ou non <sup>(37)</sup> <sup>(38)</sup>. La présence d'eau semble faciliter les transitions, réduire les boucles d'hystérésis, bref empêcher l'existence de phases métastables. Nous ne nous occuperons ici que du sel sec, encore que cette notion soit très relative, comme nous le verrons.

Rappelons les faits bien acquis. Nous utiliserons la notation de Kracek, dont l'étude reste fondamentale.

1° La phase stable à température ordinaire est orthorhombique. C'est la thénardite, naturelle ou artificielle (forme V).

2° La forme stable à haute température (300° par exemple) est une forme hexagonale (forme I).

3° Lorsque la forme I est refroidie à l'ambiante on ne retrouve plus la forme V, mais une autre forme orthorhombique <sup>(39)</sup>, la forme III (thénardite altérée). Il s'agit incontestablement d'une forme métastable à température ordinaire.

4° En refroidissant la forme I, on n'observe pas le passage direct  $\text{I} \rightarrow \text{III}$ , mais en général un processus  $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III}$ , avec la phase intermédiaire II.

En ce qui concerne toute autre donnée <sup>(40)</sup> <sup>(41)</sup>, la reproductibilité ne paraît pas assurée.

**Les échantillons.** — Les cristaux de départ ont été purifiés par plusieurs recristallisations, mis plusieurs jours à l'étuve à 90° C, puis conservés à l'exsiccateur en présence de perchlorate de magnésium. Nous avons analysé :

a) De petits monocristaux ou plus vraisemblablement pseudo-monocristaux, obtenus par évaporation de solutions aqueuses à  $T > 32^\circ \text{C}$  (point de transition  $\text{SO}_4\text{Na}_2, 10 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4\text{Na}_2 \text{ anhydre}$ ).

<sup>(37)</sup> I) F. L. KRACEK, *J. Phys. Chem.*, 1929, **332**, 1281 ; II) F. L. KRACEK et GIBSON, *ibid.*, 1929, **332**, 1304 ; III) F. L. KRACEK et GIBSON, *ibid.*, 1930, **34**, 188 ; IV) F. L. KRACEK et C. J. KSANDA, *ibid.*, 1930, **34**, 1741.

<sup>(38)</sup> E. L. KREIDL et I. SIMON, *Nature*, 1958, 1529.

<sup>(39)</sup> L. K. FREVEL, *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 290.

<sup>(40)</sup> A. N. KHLAPOVA, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.* 1955, **105**, 500.

<sup>(41)</sup> R. J. BIRD, *Nature*, 1958, 1797.

Observés sous la loupe binoculaire, ils ont un aspect extérieur régulier, avec toutefois une transparence imparfaite ; entre autres défauts, des inclusions d'eau sont probables.

b) Une poudre à grains assez grossiers (20 à 60  $\mu$ ), obtenue par broyage des précédents.

c) De la poudre extrêmement fine obtenue par efflorescence du décahydrate à l'exsiccateur.

Il semble très difficile de se débarrasser de toute trace d'eau autrement qu'en opérant une calcination à des températures où précisément toutes les transformations rencontrées sur les thermogrammes de premier chauffage ont déjà eu lieu. Notons que même après un séjour de plusieurs mois à l'exsiccateur, nos échantillons présentent une perte de poids au chauffage de l'ordre de quelques 1/10 000.

**Thermogrammes d'un cristal unique, type a.** — Fig. 20 : thermogramme d'un premier chauffage jusqu'à 350° d'un échantillon de 42  $\mu$ g.

Fig. 21 : deuxième chauffage du même, après refroidissement à l'ambiante. Dans les deux cas,  $\frac{dT}{dt} \approx 25^\circ \text{ C/minute}$ .

Fig. 22 : thermogramme d'un deuxième chauffage, depuis l'ambiante, mais réalisé plus lentement ( $\frac{dT}{dt} \approx 4^\circ \text{ C/minute}$ ).

Fig. 23 : refroidissement à partir de 330° C : les tracés de refroidissements ont toujours le même aspect général.

**INTERPRÉTATION.** — Le premier chauffage donne, entre 190° et 280°, des signaux qui « se bousculent » quelque peu ; les pics élémentaires sont d'autant plus nombreux et petits que la chauffe est plus lente. Le détail du tracé peut varier assez considérablement d'un cristal à l'autre ; même un signal tel que P (fig. 20) n'est pas reproductible. Les différents pics peuvent correspondre soit à la transformation de « domaines » cristallins différents (cf. l'étude de  $\text{KNO}_3$ ), soit à des transformations de nature différente, ou encore, et c'est probablement le cas ici, aux deux phénomènes à la fois. Si, en effet, nous avons déjà souvent rencontré des tracés dont la microstructure traduit la suite discrète des transformations de petites unités cristallographiques élémentaires, ici, rien ne s'oppose à admettre, avec Kracek<sup>(37)</sup>, l'existence entre la forme V et la forme I de différents types de transformation tels que :  $V \rightarrow IV$  (p) ;  $V \rightarrow III$  ;  $IV$  (p)  $\rightarrow I$  ;  $III \rightarrow I$ , etc.

Le deuxième chauffage est plus facile à interpréter. On a entre 238° C et 250° C un seul type de transition :  $III \rightarrow I$ .

Le refroidissement fait toujours apparaître deux transformations



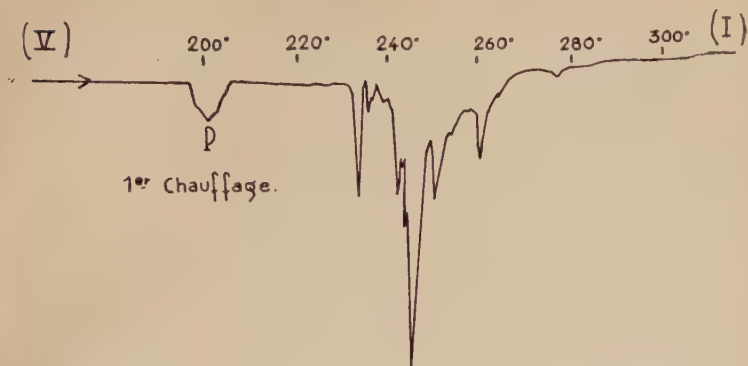
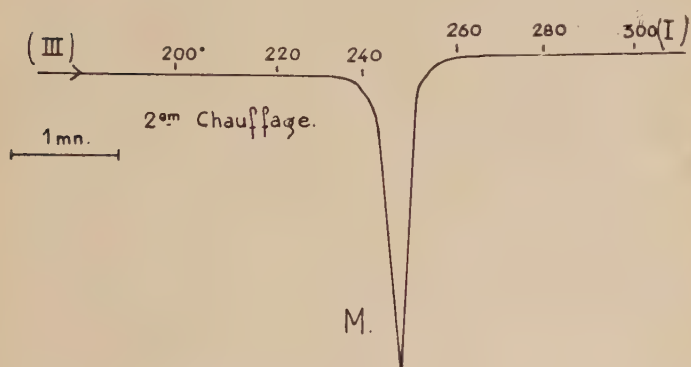
Fig. 20. — Premier chauffage d'un microéchantillon  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Fig. 21. — Deuxième chauffage du même (cf. fig. 20).

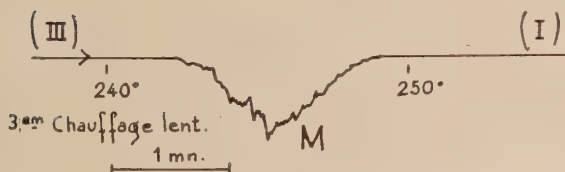


Fig. 22. — Troisième chauffage (lent) du même (cf. fig. 20 et 21).

bien distinctes : l'une (signal K) vers  $237^\circ \text{C}$ , l'autre (signal L) vers  $230^\circ \text{C}$ . La forme II est la phase existant entre les signaux K et L.

Nous avons remarqué qu'un traitement à température élevée ( $500^\circ$ ) a pour effet d'abaisser les températures des signaux K et surtout L

(qui peut descendre jusqu'à  $210^\circ$  par exemple). Corrélativement, ces signaux deviennent très aigus. Ceci traduit un sous-refroidissement, sans doute attribuable à un perfectionnement de I aux températures élevées (cf.  $\text{KNO}_3$ ).

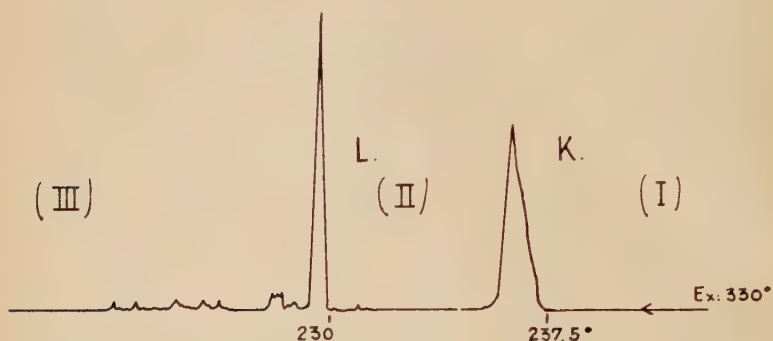


Fig. 23. — Refroidissement depuis  $330^\circ$  d'un microéchantillon  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Étude détaillée du processus de transformation au refroidissement.** — Grâce au pouvoir séparateur considérable dont nous disposons, nous pouvons réaliser totalement la transformation  $\text{I} \rightarrow \text{II}$ ,

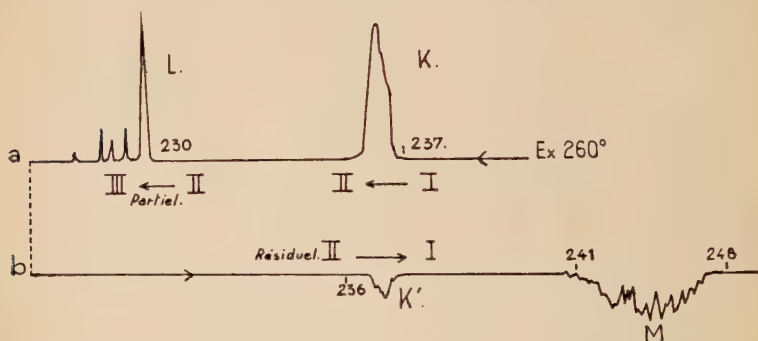


Fig. 24. — Réversibilité de  $\text{II} \rightarrow \text{I}$  en présence de la phase II, dans un microéchantillon  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

sans atteindre la transformation  $\text{II} \rightarrow \text{III}$  (cf. fig. 23). On constate alors, en inversant  $\frac{dT}{dt}$ , que  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  est réversible, sans retard notable. Une nouvelle descente depuis  $244^\circ \text{C}$  redonne le tracé habituel.

Réalisons maintenant, depuis  $260^\circ \text{C}$ , la descente à faible vitesse, représentée par le tracé figure 24 a où  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  est totale, mais où le

refroidissement est arrêté avant que  $\text{II} \rightarrow \text{III}$  ne soit totale à son tour. La remontée consécutive donne le tracé 24 *b*. Lorsque la descente a été arrêtée plus tôt, le signal  $K'$  est plus important, au chauffage suivant.

Enfin, à partir de la forme III et de la température ambiante, on chauffe lentement jusqu'à ce que commence à se produire la transformation  $\text{III} \rightarrow \text{I}$  (cf. fig. 22). On inverse alors  $dT/dt$  ; avant que la transformation ne soit totale ; le refroidissement ne donne alors lieu qu'à un seul signal, d'autant plus important que la transformation  $\text{III} \rightarrow \text{I}$  a été plus poussée.

INTERPRÉTATION. — Il est clair que  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  est réversible, mais  $\text{II} \rightarrow \text{III}$  ne l'est pas, même en présence de cristaux de la forme II. Ainsi, la forme II apparaît comme une forme métastable à toute température et nous rejoignons les conclusions que Kracek (37<sub>III</sub>) tire de ses études dilatométriques.

**Analyse d'un broyat grossier (type *b*).** — La figure 25 montre un refroidissement depuis  $330^\circ$ . La comparaison avec la figure 23



Fig. 25. —  $\mu$ -A. T. D. d'un broyat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

indique une multiplication des pics élémentaires correspondant à un étalement des températures de transformation des diverses unités cristallographiques.

**Analyse de la poudre d'efflorescence.** — Nous avons d'abord vérifié que la poudre obtenue par efflorescence du décahydrate et celle obtenue par broyage des cristaux de sulfate anhydre donnaient exactement même diagramme de Debye-Scherrer avant tout traitement thermique (forme V) ; de même encore après traitement (forme III). Néanmoins, l'allure des thermogrammes peut être assez différente pour les deux poudres.

Tout d'abord, dans le cas de la poudre d'efflorescence, les tracés perdent leur « microstructure », telle qu'elle apparaissait figure 25 par exemple ; ceci s'explique aisément, la méthode ne pouvant plus analyser individuellement des grains extrêmement ténus et nombreux.

On n'observe plus de signaux aigus, caractéristiques de la transfor-

mation simultanée de tout l'échantillon : les perturbations thermiques doivent se propager moins aisément entre les grains d'une poudre qu'entre les blocs d'un pseudomonocristal.

Enfin, on a, spécialement pour  $II \rightarrow III$ , un retard aux transformations qui peut être considérable. Il est sans doute lié à la petite taille des « domaines » cristallins individuels : à une température donnée, l'apparition d'un germe est d'autant moins probable que le « grain » est plus petit. Rappelons que, dans le cas d'un fragment unique, la transformation  $II \rightarrow III$  était aussi très sensible (retard important) à la recristallisation de I à température élevée.

Il convient enfin d'ajouter à nos observations sur la poudre d'efflorescence que les phénomènes peuvent se présenter de façon plus complexe. Sur des prises d'origines différentes, nous avons parfois obtenu des thermogrammes tout à fait « anormaux ». Ce n'est pas la première fois que des processus aberrants sont signalés dans le polymorphisme de  $Na_2SO_4$  <sup>(38)</sup> <sup>(41)</sup>.

**Conclusions.** — Partant de la forme I (haute température) on observe au refroidissement une transition réversible  $I \rightarrow II$ , toujours assez voisine de  $237^\circ C$ . Vers  $230^\circ C$ , on a la transition  $II \rightarrow III$  qui peut être considérablement retardée (cas de cristaux très petits, ou très bien « recuits »), sans doute par suite des difficultés de germination de III. Cette transition  $II \rightarrow III$  n'est jamais réversible, même en présence de cristaux II.

Par contre la forme III, réchauffée, donne directement vers  $240^\circ$  :  $III \rightarrow I$ , et cette transformation est réversible en présence de cristaux III.

Le schéma de la figure 26 résume cette observation et montre que la forme II doit être thermodynamiquement métastable à toute température. Son rôle paraît assez analogue à celui de la forme  $\gamma$  dans le polymorphisme de  $KNO_3$ .

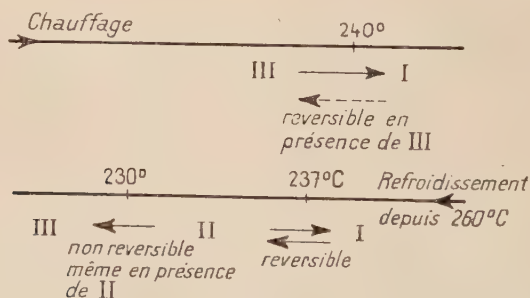


Fig. 26.

Quant à la forme III, elle ne paraît avoir aucune tendance, à sec, à se transformer en V. Enfin, en ce qui concerne le passage de V à I, nos expériences n'apportent aucun élément sûr d'appréciation sur l'existence des formes intermédiaires. Tout au plus, en comparant les tracés 20 et 21, peut-on estimer vraisemblable l'intervention de la forme III. On peut cependant penser que l'irreproductibilité du détail des tracés dans ce passage  $V \rightarrow I$  est une justification à l'échelle semi-microscopique des différences notables fournies dans la description de ce processus par les différentes méthodes macroscopiques (A. T. D., dilatométrie, rayons X) et rapportées par la littérature.

## CHAPITRE V

### Étude des précipités de lithium métallique dans le fluorure et l'hydruure de lithium irradiés aux neutrons thermiques.

**Généralités.** — L'irradiation aux neutrons thermiques des sels de lithium présente la particularité de provoquer sur l'isotope  $\text{Li}_6$  une réaction de type  $(n, \alpha)$ , de section efficace importante :  $\text{Li}_6(n, \alpha)\text{H}_3$ .

Il y a donc, au sein même de monocristaux de fluorure ou d'hydruure de lithium irradiés, émission de particules  $\alpha$  et  $\text{H}_3$  ; leur énergie respective est de 2,1 et 2,7 MeV. Cette énergie est essentiellement dissipée dans le réseau, dans des processus d'ionisation ; puis, pour les dernières dizaines de kiloélectronvolts, dans des déplacements d'atomes. On a ainsi création, de façon homogène, d'un très grand nombre de défauts ponctuels primaires, lacunes et interstitiels (sans doute plusieurs milliers <sup>(42)</sup> pour la fission de  $\text{Li}_6$ ).

A partir de très fortes doses d'irradiation, ces défauts primaires ne restent plus isolés dans le réseau, mais se rassemblent en gros défauts <sup>(43)</sup>. L'étude systématique de ces gros défauts (cavités, amas de lithium...) a été faite aux rayons X, dans le cas du fluorure <sup>(44)</sup>. Les différents types de « précipités » de lithium ont particulièrement retenu l'attention de Lambert et Guinier <sup>(45)</sup> et nous rappellerons d'abord leurs conclusions.

<sup>(42)</sup> F. SEITZ et KOEHLER, *Solid State Physics*, Academic Press, Inc., N. Y., 1956, n° 2.

<sup>(43)</sup> P. PÉRIO, M. TOURNARIE et M. GANCE, *Action des rayonnements de grande énergie sur les solides*, Gauthier-Villars, 1956, 116.

<sup>(44)</sup> M. LAMBERT, *Thèse Paris*, 1958.

<sup>(45)</sup> M. LAMBERT et A. GUINIER, *C. R.*, 1958, 246, 1678.



Pour des flux intégrés de  $3 \cdot 10^{17}$  à  $5 \cdot 10^{18}$  neutrons/cm<sup>2</sup>, les atomes de lithium forment des rassemblements plans, des sortes de plaquettes qui prennent la place, avec écartement local du réseau, de 1, 2 ou 3 plans successifs (200) du fluorure de lithium. La surface de ces plaquettes, parallèlement aux plans (100), serait de l'ordre de quelques milliers d'angströms<sup>2</sup>.

A partir de doses supérieures à  $5 \cdot 10^{18}$  neutrons/cm<sup>2</sup> il convient de distinguer deux cas :

A) Les monocristaux de fluorure n'ont subi aucun traitement thermique, postérieurement à l'irradiation. On constate alors aux rayons X la présence d'amas de lithium métallique, d'une centaine d'angströms de dimension moyenne ; mais ce lithium est cristallisé sous une forme inhabituelle, cubique à faces centrées ( $a = 4,30$  Å), en épitaxie (axes  $\langle 100 \rangle$  confondus) avec la matrice de fluorure de lithium, lui-même cubique à faces centrées de paramètre 4,02 Å.

B) Effectués à une température de l'ordre de 200° C, les diagrammes ne montrent plus les raies caractéristiques de ce lithium anormal, qu'on suppose avoir fondu. Effectivement, après refroidissement, on trouve, aux rayons X, la présence d'amas de lithium métallique, normal cette fois, c'est-à-dire cubique centré. Les dimensions moyennes de ces amas sont de l'ordre d'un millier d'angströms. Ils sont en épitaxie avec le fluorure :

$$\begin{array}{ccccccc} (110) & // & (111), & < 110 > & // & < 211 > \\ \text{Li} & & \text{LiF} & & \text{Li} & & \text{LiF} \end{array}$$

Tels sont les résultats qui ont suggéré l'utilisation de la  $\mu$ -A. T. D. sur les échantillons mêmes des auteurs cités et en étroite colla-

boration avec eux <sup>(46)</sup>, pour tenter de saisir les processus de fusion et de cristallisation de ces amas de lithium métallique.

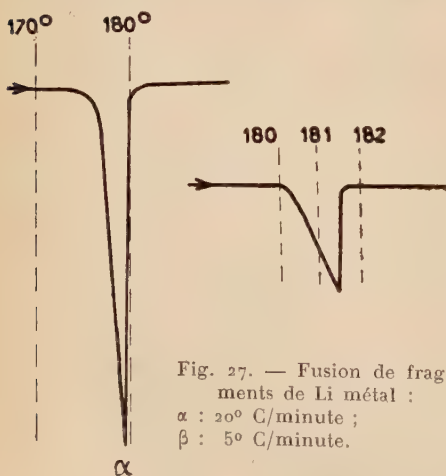


Fig. 27. — Fusion de fragments de Li métal :  
 $\alpha$  : 20° C/minute ;  
 $\beta$  : 5° C/minute.

#### Étude de référence : fusion et cristallisation de lithium métallique banal.

— La chaleur de fusion du lithium est de 32,8 cal/g. Nous avons enregistré les signaux de fusion de parcelles de ce métal. Nous opérons en atmosphère d'argon.

<sup>(46)</sup> M. LAMBERT, C. MAZIÈRES et A. GUINIER, *J. Phys. Chem. Solids*, 1961, **18**, 129.

La figure 27 montre les signaux obtenus :

1° Tracé (a) : 3  $\mu\text{g}$  de lithium ; chauffage à la vitesse de 20° C/minute ;

2° Tracé (b) : chauffage à la vitesse de 5° C/minute.

Nous avons vu que la différence des tracés obtenus était explicable (cf. p. 592).

**Échantillons de fluorure de lithium présentant des amas de lithium en plaquettes.** — Bien que nos résultats soient ici négatifs, nous les indiquons pour servir de comparaison avec ceux obtenus plus loin.

Des chauffages et refroidissements entre l'ambiante et 300° ne montrent aucun effet thermique particulier. On peut penser que le dispositif n'a pas une sensibilité suffisante pour mettre en évidence un effet très faible. Néanmoins, les rayons X indiquent pour ces échantillons une concentration en volume de 5/1 000 de Li précipité ; sur la base de 30 cal/g pour une fusion éventuelle, avec de « gros » échantillons de LiF irradié (masse de l'ordre de 200  $\mu\text{g}$ ), on serait assez nettement au-dessus de la limite sensible.

On peut penser aussi qu'il n'existe pas, pour cette sorte de métal « à deux dimensions », et sans doute en forte interaction avec le réseau LiF, de phénomène analogue à une « fusion-catastrophe », à une température bien définie.

**Échantillons irradiés avec des doses supérieures à  $5 \cdot 10^{18}$  neutrons/cm<sup>2</sup>.** — Les monocristaux sont irradiés sous forme de lames parallèles aux plans (100), de 0,5 mm d'épaisseur et de quelques dizaines de millimètres carrés de surface. Nous prélevons des fragments dont les dimensions moyennes sont de quelques 1/10 de millimètre et la masse de 8 à (exceptionnellement) 160  $\mu\text{g}$ .

Un premier chauffage est réalisé à la vitesse de 15° C/minute, jusqu'à 200° environ, et donne un tracé (fig. 28 a) montrant deux signaux endothermiques arrondis A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub> vers 170°-180° et 180°-190° respectivement.

Le refroidissement (fig. 28 b) donne un signal unique, beaucoup plus net, entre 180° et 170° C. Sa situation et sa forme ne laissent place à aucun doute : il s'agit de la cristallisation à l'intérieur du réseau LiF des amas de Li c.c. que décèlent les rayons X à la température ambiante lorsque l'échantillon a été porté au moins une fois à 200° C.

Un nouveau chauffage à 200° donne le tracé 28 c, bien différent de 28 a, un signal unique, A<sub>2</sub>, représentant évidemment la fusion des amas de Li c.c.

Comment alors interpréter le thermogramme 28 a du premier chauffage ?

D'une part, on remarque que  $A_1$  est exactement situé dans la même zone de température que  $A_2$ . D'autre part, si, sur d'autres échantillons, on réalise ce premier chauffage avec différentes vitesses de chauffe, on constate que l'importance relative de  $B_1$  par rapport à  $A_1$  croît avec  $dT/dt$ . C'est ainsi que le tracé 28 g est un thermogramme avec chauffage rapide.

Nous avons alors pensé que le signal  $A_1$  était dû à la fusion d'un peu de lithium c.c. résultant de la transformation partielle, avant

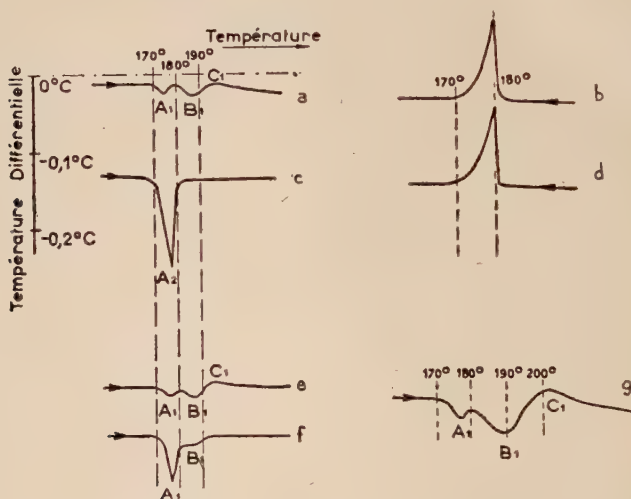


Fig. 28. — a, b, c, d :  $\mu$ -A. T. D. d'un fragment de LiF irradié ( $45 \mu\text{g}$ ,  $6 \times 10^{18}$  neutrons/cm<sup>2</sup>) ; 2 cycles successifs de chauffage-refroidissement. — e et f : chauffage de deux moitiés d'un même échantillon, respectivement sans et avec traitement préalable à  $160^\circ$ . — g : premier chauffage rapide d'un autre fragment.

fusion, des précipités de lithium c.f.c. Quant au signal  $A_2$ , il serait alors la manifestation de la fusion du lithium c.f.c. non encore transformé.

Deux types d'expérience ont vérifié cette hypothèse :

A) Un fragment de LiF irradié, non chauffé, est divisé en deux parties à peu près égales. A la première moitié, on fait subir une  $\mu$ -A. T. D. à la vitesse, normalisée dans ces essais, de  $15^\circ \text{C}/\text{minute}$ , et il lui correspond le tracé 28 e.

La deuxième moitié subit un chauffage de plusieurs heures à une température voisine de  $160^\circ$ . Elle est refroidie, puis subit la même  $\mu$ -A. T. D. que la première moitié ; il lui correspond le tracé 28 f où le signal  $A_1$  est considérablement accentué.

On conclut que le préchauffage à  $160^\circ$  a favorisé la transformation d'amas c.f.c en amas c.c, car il est, à ce point, peu douteux que les signaux  $A_1$  (tracé 28 f),  $A_2$  (tracé 28 c) et  $A_1$  (tracé 28 a) correspondent au même phénomène. Or,  $A_2$  est certainement la fusion de Li c.c.

B) On réalise un diagramme photographique (\*) de rayons X, en se fixant sur la tache (111) d'un cristal LiF. L'échantillon n'ayant jamais été chauffé, on voit apparaître, à côté de cette tache, la raie due au Li c.f.c. On exécute alors, sans toucher à l'orientation du cristal, toute une série de clichés, en même temps que l'on chauffe progressivement le cristal. A un certain stade, on voit alors apparaître les raies (également très voisines de (111) du LiF du Li c.c). Élevant encore progressivement la température, ces raies disparaissent d'abord, puis c'est la raie du Li c.f.c qu'on ne retrouve plus.

Nous concluons donc que l'on peut avoir transformation de la phase anormale du Li dans la phase normale, soit totale par le processus fusion-recristallisation, soit partielle par traitement à une température au-dessous « des » fusions.

Précisons que, dans ce dernier cas, un chauffage d'une nuit à  $130^\circ$ , suivi d'un chauffage de 6 heures à  $165^\circ$ , a laissé subsister du Li c.f.c. Tout se passe donc comme si quelques-uns des précipités refusaient la transformation, alors qu'elle est très facile pour d'autres.

Mais notre interprétation comporte un élément un peu inattendu : la phase « anormale » du Li, la phase c.f.c, fondrait une dizaine de degrés *au-dessus* de la phase normale. On peut objecter qu'une phase métastable doit fondre plus bas qu'une phase stable et l'exemple du soufre est présent à tous les esprits (fig. 29) : le S  $\alpha$ -orthorhombique métastable au-dessus de  $95.5^\circ\text{C}$  fond vers  $113^\circ$ , alors que le S  $\beta$ -monoclinique, stable au-dessus de  $95.5^\circ\text{C}$ , fond à  $119.5^\circ$ .

Nous pensons que la situation est ici très différente et que la phase anormale c.f.c n'est pas pour autant une phase métastable. Nous croyons, au contraire, qu'elle est stable dans les conditions de sa

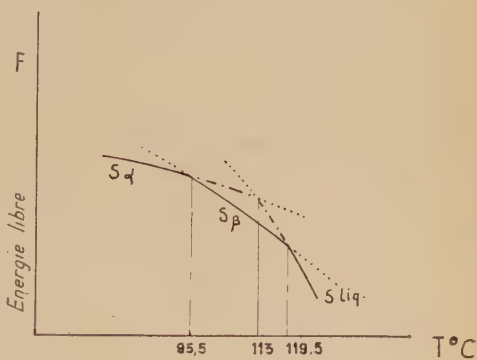


Fig. 29.

(\*) Expérience réalisée par M<sup>me</sup> M. Lambert.

formation, tout comme peut être stable la forme c.f.c du Li, obtenue par Barret, par écrouissage à basse température <sup>(47)</sup>.

Mais cette phase inhabituelle est insérée dans un réseau LiF : nous ignorons à peu près tout des conditions de pression et d'interaction ; qu'un traitement thermique ait pour effet de la transformer (partiellement d'ailleurs, semble-t-il) en une autre phase ne démontre pas un caractère métastable : cela peut très bien signifier que le traitement thermique a simplement modifié les conditions d'existence de la phase inhabituelle dans le réseau LiF, qui la stabilisait précédemment.

**Cas de l'hydruure de lithium irradié (doses supérieures à  $5 \cdot 10^{18}$  neutrons/cm<sup>2</sup>).** — L'hydruure cristallise dans le système c.f.c ( $a = 4,08$  Å). Les rayons X montrent l'existence de précipités de Li, mais toujours sous forme normale c.c. La  $\mu$ -A. T. D. confirme ces résultats <sup>(48)</sup> : les thermogrammes du premier cycle de chauffage sont tout à fait semblables aux tracés *c* et *d* (fig. 28) obtenus dans le cas du fluorure porté au moins une fois à 200° C.

Il est possible que l'apparition de Li sous la forme c.f.c dans le LiF soit un phénomène exceptionnel lié, par exemple, à la valeur des paramètres cristallins. Mais on doit préciser aussi que l'irradiation de HLi a été faite sous vide, dans des ampoules scellées, et la température n'a pas été contrôlée : on ne saurait donc exclure, *a priori*, une sorte de « recuit ».

**Largeur des signaux de fusion-cristallisation et modification de leur profil par traitement thermique entre 200° et 700°.** — Cette étude ne concerne que les amas de lithium c.c obtenus par irradiation suffisante de LiF, suivie d'un chauffage à une température au moins de l'ordre de 200° C.

Comparons les signaux de fusion d'une parcelle de Li banal (fig. 27 *a*) et du lithium dans LiF (tracé 30 *a*). Les vitesses de chauffage sont bien les mêmes, pourtant le deuxième signal est beaucoup plus large que le premier.

Portons maintenant à 250° le cristal irradié, laissons refroidir ; enregistrons ensuite un nouveau cycle fusion-cristallisation : on constate une nette modification du profil des thermogrammes ; une répétition du cycle à 250°, ou le maintien pendant 30 minutes de

<sup>(47)</sup> C. S. BARRET, *Phase transformations in solids*, Wiley and Sons, 1957, ch. XIII.

<sup>(48)</sup> M. LAMBERT, P. BERGÉ, C. MAZIÈRES et A. GUINIER, *C. R.*, 1959, **249**, 2054-2056.



l'échantillon à cette température, accentuent encore légèrement la modification (fig. 30 b).

Renouvelons l'expérience, avec des cycles de chauffage-refroidissement à des températures maximales croissantes. La figure 30 b, c, d et e montre l'évolution des signaux et la figure 31 leur réversibilité.

Le traitement thermique provoque donc, d'abord un dédoublement du signal large en un pic aigu ( $\alpha$ ) et un autre plus diffus ( $\beta$ ), quelques degrés plus bas. Ensuite, pour des températures atteintes de plus en plus élevées,  $\alpha$  voit sa hauteur croître et  $\beta$  voit la sienne diminuer.

Le thermogramme de la figure 31 est relatif, comme celui de la figure 30 c, à un échantillon traité à 550°, mais cette fois de très petite masse (8  $\mu$ g) ; et de ce fait la résolution est meilleure. Un tel tracé est en quelque sorte caractéristique du traitement thermique préalable : on peut le reproduire sur l'échantillon considéré autant de fois qu'on le désire. Ainsi, à partir du tracé 30 c, pour accroître  $\alpha$  aux dépens de  $\beta$ , il faut porter l'échantillon à une température supérieure à 550°.

Enfin, lorsque la température a atteint 700° environ,  $\beta$  a totalement disparu et le thermogramme, figure 30 e, est rigoureusement identique à celui d'une parcelle de lithium métallique banal (fig. 27 a).

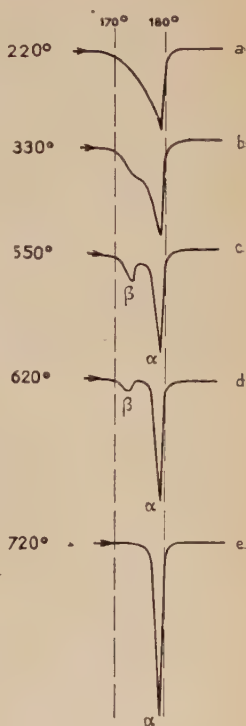


Fig. 30. — Influence d'un traitement thermique préalable sur le profil des signaux de fusion.

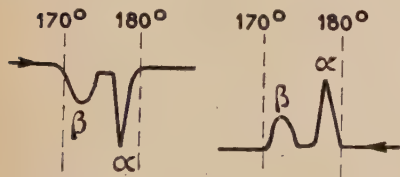


Fig. 31. — Fusion et cristallisation d'un très petit fragment (8  $\mu$ g) de LiF irradié, préalablement porté à 550°.

INTERPRÉTATION. — Nous pensons que les amas de lithium « fraîchement précipités », ou faiblement recuits ( $T < 220^\circ$ ), doivent présenter une répartition continue en dimensions et en degrés de perfection cristalline. Les ordres de grandeur indiqués par les rayons X (100 Å, 1 000 Å) laissent prévoir des surfaces spécifiques considérables. On conçoit donc qu'il n'existe pas une température de fusion bien déterminée, mais plutôt une zone de fusion, commençant quelques degrés au-dessous de  $T_f = 180^\circ 5$  C.

Rappelons, d'une part, qu'on a trouvé <sup>(49)</sup> <sup>(50)</sup> d'importants abaissements de point de fusion pour des substances adsorbées sur du silica-gel et, d'autre part, que, sur des échantillons d'étain ou d'aluminium <sup>(51)</sup> <sup>(52)</sup>, les joints de grains fondent un peu plus bas que les grains eux-mêmes. Un élargissement vers les faibles températures des signaux de fusion-cristallisation du Li précipité n'est donc guère surprenant.

Reste à expliquer l'évolution du profil avec le traitement thermique :

On peut penser qu'à la faveur de ce traitement on assiste à un regroupement des amas en amas moins nombreux et plus importants ; et également à un perfectionnement des structures cristallines. Ainsi, après avoir atteint 550° et refroidi, on peut envisager dans le réseau de fluorure :

a) Des cristallites de Li, bien formés, de dimensions relativement importantes, à énergie de surface relativement faible. Ces cristallites fondent bien à  $T_F = 180^{\circ}5$  : signal  $\alpha$  (fig. 30 c ou 31).

b) De petits groupements d'atomes de Li, avec d'énormes surfaces spécifiques, une organisation cristalline imparfaite, une température de fusion moins bien définie et, en tous cas, plus faible : signal  $\beta$ .

Ceci revient en somme à admettre une répartition en deux types d'amas : les bons cristallites et... les moins bons.

Quant au processus par lequel s'effectuerait au chauffage cette répartition des amas en deux types, nous ne pouvons qu'émettre des hypothèses : on peut imaginer que les amas initialement les plus gros ou les mieux formés servent de centres de coalescence et de recristallisation dans un certain domaine d'influence autour d'eux. Toutefois, certains groupements, trop isolés, seraient dans une situation peu favorable à la diffusion et demeureraient petits ou mal organisés. Il convient de ne pas oublier que tout le processus se passe dans un réseau de LiF présentant de nombreuses imperfections (par exemple, des cavités).

Ajoutons d'ailleurs qu'un mécanisme de croissance des gros amas au détriment des petits ne nous paraît nullement comme allant de soi, car si des expériences classiques montrent divers phénomènes où de petites particules viennent nourrir des plus grosses, il y a toujours un milieu dont le rôle est essentiel à l'explication du phénomène, et qui semble faire défaut dans notre cas.

Mais une chose est certaine : après traitement à 700°, on a de bons cristallites de lithium métallique et d'une exceptionnelle pureté. Aux rayons X, les raies sont affinées par un tel « recuit » à température élevée. D'autre part, la forme des signaux de résonance magné-

<sup>(49)</sup> W. A. PATRICK et W. A. KEMPER, *J. Phys. Chem.*, 1938, **42**, 369.

<sup>(50)</sup> R. W. BATCHELOR et A. G. FORSTER, *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**, 300.

<sup>(51)</sup> B. CHALMERS, *Proc. Roy. Soc.*, 1940, **A 175**, 100.

<sup>(52)</sup> G. CHAUDRON, P. LACOMBE et N. YANNAQUIS, *C. R.*, 1948, **226**, 1372.

tique <sup>(53)</sup> permet d'envisager pour ces grains de lithium une dimension de l'ordre du micron (après recuit à 700°). Leur température de fusion et cristallisation est remarquablement constante en atmosphère ordinaire. Ceci semble bien montrer le rôle protecteur du réseau de fluorure. Rôle paradoxal, lorsqu'on pense que ce réseau contient, en fait, également du fluor libre.

**Évaluation quantitative.** — Nous avons vu (chap. II) qu'il convenait d'être prudent dans ce genre d'évaluation. Néanmoins, il était intéressant de tirer des thermogrammes au moins un ordre de grandeur de la fraction de Li précipitée dans LiF. Nous avons d'abord vérifié que l'aire du signal était bien proportionnelle à la masse analysée de LiF irradié. On peut négliger la capacité calorifique de la matrice LiF (quelques dizaines de microgrammes) devant celle du microcreuset (quelques milligrammes).

Si nous admettons maintenant que la fusion d'un microgramme de lithium précipité dans LiF donne la même aire de signal qu'un microgramme de lithium métallique banal, nous trouvons alors que 5 à 8 p. 100 du lithium ionique initial seraient précipités dans le réseau par l'irradiation aux doses indiquées plus haut. Cet ordre de grandeur paraît en assez bon accord avec les évaluations fournies par la radio-cristallographie.

**Conclusion.** — La  $\mu$ -A. T. D. a donc pu confirmer les résultats déjà acquis concernant la précipitation du métal sous ses deux formes : normale et anormale.

Elle a permis de situer vers 190° la fusion de la forme anormale.

Elle a contribué à préciser le mécanisme de la transformation du Li C. F. C. en Li C. C.

Enfin elle a montré le rôle du traitement thermique dans le regroupement et le perfectionnement des amas de lithium métallique.

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous avons mis au point une technique fine d'analyse thermique différentielle, permettant l'étude de transformations structurales entre — 170° et + 1 000° sur des échantillons dont la masse peut aller de un à une centaine de microgrammes.

Nous avons montré qu'on pouvait ainsi mettre en évidence des effets thermiques spécifiques très faibles (quelques centièmes de calorie par gramme, par exemple) à condition que la cinétique du phénomène soit assez rapide.

L'indication des transformations peut être obtenue avec une très bonne définition de la température correspondante.

Mais l'avantage le plus remarquable de la microméthode, dû à

(<sup>53</sup>) C. RYTER, Communication personnelle.

l'inertie thermique extrêmement faible de l'ensemble échantillon-détecteur, est son pouvoir de résolution considérable d'effets thermiques rapprochés dans l'échelle des températures (jusqu'à 1/100 de degré, par exemple).

Nous avons appliqué cette technique à l'étude du polymorphisme assez complexe de  $\text{KNO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  : grâce à la finesse des signaux et aux larges possibilités d'inversion rapide du sens de la variation de la température, nous avons pu apporter des précisions à la compréhension de ce polymorphisme. Nos thermogrammes, montrant les transformations successives des différents « domaines » cristallins de l'échantillon, constituent une sorte de « film » de la transformation rappelant beaucoup ceux réalisables avec un microscope chauffant. Mais il est très commode d'avoir, grâce à l'enregistrement, des données qualitatives ou semi-quantitatives sous une forme synoptique.

En associant la  $\mu$ -A. T. D. à la radiocristallographie, nous avons contribué à l'étude des précipités de lithium métallique dans l'hydruure et surtout le fluorure de lithium irradié aux neutrons thermiques (confirmation de l'existence de deux formes de Li, détermination du point de fusion de la forme anormale, étude du passage de la forme anormale à la forme normale, évolution des amas avec le traitement thermique).

Ces derniers résultats montrent une fois de plus l'intérêt de la combinaison de techniques différentes.

En conclusion, il nous paraît que la  $\mu$ -A. T. D. est une méthode fine et commode dans l'étude de phénomènes rapides ou à effets multiples et rapprochés ; elle semble aussi être un outil naturellement adapté à l'étude d'échantillons très petits ou disponibles en faibles quantités : inclusions minéralogiques, prélèvements très localisés, isotopes rares, produits obtenus avec de mauvais rendements, etc.

De plus, des recherches en cours semblent montrer la possibilité d'étudier commodément les effets thermiques d'une interaction solide/gaz, puisqu'une telle interaction peut se produire, dans le dispositif décrit, au niveau même du détecteur.

Bref, le passage de l'A. T. D. classique à la  $\mu$ -A. T. D., s'il n'est pas recommandable systématiquement et sans quelques réserves, étend néanmoins largement le champ des applications de la méthode et accroît dans bien des cas la finesse et l'intérêt des résultats qu'on peut en attendre.

(Laboratoire de Chimie Générale,  
Conservatoire National des Arts et Métiers).



# DE L'INFLUENCE DU MANGANÈSE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICOCIMIQUES DES TROIS CARBURES DE FER (\*)

Par Mme PAULE LESAGE

## INTRODUCTION

Le manganèse est un des rares éléments toujours présents dans les aciers commerciaux. Ceux-ci en contiennent, en effet, inévitablement de faibles teneurs, en raison du rôle désoxydant et désulfurant du manganèse lors de l'élaboration du métal. Par ailleurs, le manganèse est un élément d'addition dans les aciers dont il améliore beaucoup les propriétés mécaniques. L'étude du comportement du manganèse dans les aciers présente, de ce fait, un grand intérêt pour le sidérurgiste.

Mais cette étude de l'influence du manganèse sur les propriétés physicochimiques du fer et de ses carbures présente aussi un intérêt théorique. Placé entre le fer et le chrome dans la classification périodique, le manganèse montre à leur égard, en ce qui concerne le magnétisme et la structure des composés semi-métalliques, des analogies et des différences qu'il est intéressant de mettre en lumière.

Il était nécessaire, avant d'aborder l'étude de certaines phases ternaires Fe-Mn-C, d'examiner les différents constituants qui apparaissent dans les alliages binaires manganèse-carbone, fer-manganèse, fer-carbone.

Le diagramme fer-manganèse est assez bien élucidé. Malgré l'hystérèse des transformations due à la faible vitesse de diffusion du manganèse, l'identification des phases ne présente aucune difficulté.

Le diagramme manganèse-carbone n'est pas établi en raison de la divergence des résultats. En effet, de nombreux carbures ont été signalés mais leur existence n'a pas été confirmée. Il s'est donc avéré

---

(\*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 23 juin 1959 devant la Commission d'examen.



nécessaire de commencer par étudier les propriétés de ces carbures de manganèse avant d'envisager l'étude de leur substitution par le fer.

Enfin, en ce qui concerne les carbures de fer : cémentite, carbure de Hägg et carbure hexagonal, malgré l'énorme quantité de recherches faites sur ces carbures, seule la cémentite commence à être bien connue. Le carbure de Hägg n'a pas encore fait l'objet d'études systématiques de l'influence des substituants et le carbure hexagonal commence seulement, depuis ces quelques dernières années, à être mis en évidence de façon reproductible.

Notre travail a été conduit dans deux principales directions. D'une part, nous avons étudié l'influence du manganèse sur la cémentite et au cours de cette étude nous avons noté au passage quelques propriétés des carbures de manganèse et analysé l'influence du manganèse sur le carbure de Hägg. D'autre part, nous avons abordé l'étude du carbure hexagonal de fer ; après en avoir mis au point la préparation synthétique, nous avons essayé la substitution du fer par le manganèse, le chrome, le nickel et le molybdène.

Nous exposerons d'abord nos résultats relatifs à la cémentite au carbure de Hägg et aux carbures de manganèse. Nous consacrerons la seconde partie au carbure hexagonal de fer.

## CHAPITRE PRÉLIMINAIRE

### Les carbures de manganèse.

**Introduction.** — Les auteurs qui ont étudié les carbures de manganèse en ont découvert un grand nombre, aussi divers par leur structure que par leur formule (<sup>1</sup> à <sup>10</sup>). Les formules ont, d'ailleurs, été le plus souvent adoptées pour des raisons d'isomorphisme. Le tableau I présente un résumé des résultats obtenus par différents auteurs. D'autres carbures de manganèse ont encore été signalés mais leur existence n'a été confirmée par aucune étude structurale :  $\beta$   $Mn_3C$  (Vogel et Doring) (<sup>6</sup>),  $Mn_2C$ , solution solide  $\alpha$ , solution solide  $\beta$  (Isobe) (<sup>10</sup>).

(<sup>1</sup>) K. KUO et L. E. PERSSON, *J. Iron Steel Inst.*, 1954, 9, 39.

(<sup>2</sup>) E. ÖRMAN, *Jernkont Ann.*, 1944, 128, 13.

(<sup>3</sup>) A. WESTGREN, *Jernkont Ann.*, 1935, 118, 231.

(<sup>4</sup>) A. WESTGREN, *Jernkont Ann.*, 1933, 116, 501.

(<sup>5</sup>) B. JACOBSON et A. WESTGREN, *Z. physik. Chem.*, 1933, B 20, 361.

(<sup>6</sup>) R. VOGEL et W. DORING, *Arch. Eisenhütt.*, 1935, 9, 247.

(<sup>7</sup>) W. TOFAUTE et K. LINDEN, *Arch. Eisenhütt.*, 1937, 10, 515.

(<sup>8</sup>) M. PICON et J. FLAHAUT, *C. R. Ac. Sc. Fr.*, 1957, 245, 62.

(<sup>9</sup>) M. PICON et J. FLAHAUT, *C. R. Ac. Sc. Fr.*, 1957, 245, 534.

(<sup>10</sup>) M. ISOBE, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, 1951, A 3, 540.

La divergence des résultats mentionnés par la bibliographie s'explique par les difficultés expérimentales de préparation et d'étude des carbures de manganèse.

TABLEAU I

*Les carbures de manganèse.*

o/o C pon- déral	Formule	Auteur			
		Kuo (1954)	Ohman (1944)	Westgren (1933)	Picon et Flahaut (1957)
5,2	Mn <sub>4</sub> C				Quadratique $a = 7,66 \text{ \AA}$ $c = 10,57 \text{ \AA}$ $c/a = 1,38$
5,3	Mn <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cubique $a = 10,61 \text{ \AA}$ Isomorphe de Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cubique $a = 10,564 \text{ \AA}$ Isomorphe de Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cubique $a = 10,585 \text{ \AA}$ Isomorphe de Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	
5,8	Mn <sub>7</sub> C <sub>2</sub>	Structure indéterminée			
6,78	Mn <sub>3</sub> C	Orthorhomb. $a = 4,530 \text{ \AA}$ $b = 5,080 \text{ \AA}$ $c = 6,772 \text{ \AA}$ Isomorphe de Fe <sub>3</sub> C	Ohman n'a pas rencontré de carbure iso- morphe de la cémentite.	Carbure Mn <sub>3</sub> C iso- morphe de la cémentite et so- lubilité récipro- que totale.	Carbure Mn <sub>6</sub> C <sub>2</sub> orthorhombique (dépouillé à l'aide des indi- ces de la cémén- tite). $a = 4,53 \text{ \AA}$ $b = 5,11 \text{ \AA}$ $c = 6,76 \text{ \AA}$ ou hexagonal $a = 5,48 \text{ \AA}$ $c = 6,71 \text{ \AA}$
8,0	Mn <sub>5</sub> C <sub>2</sub> d'après Kuo	Monoclinique $b = 4,573 \text{ \AA}$ $a = 5,086 \text{ \AA}$ $c = 11,66 \text{ \AA}$ $\beta = 97,75^\circ$	Monoclinique $b = 4,56 \text{ \AA}$ $a = 5,05 \text{ \AA}$ $c = 11,63 \text{ \AA}$ $\beta = 97,63^\circ$		
7,8	Mn <sub>8</sub> C <sub>3</sub>	Trigonale $a = 13,90 \text{ \AA}$ $c = 4,54 \text{ \AA}$ Isomorphe de Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Trigonale $a = 13,87 \text{ \AA}$ $c = 4,53 \text{ \AA}$ Isomorphe de Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Trigonale $a = 13,87 \text{ \AA}$ $a = 5,53 \text{ \AA}$ Isomorphe de Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Triclinique ou hexagonal
8,5	Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>				
8					Cubique $a = 3,874 \text{ \AA}$

Nous avons essayé d'apporter quelques données nouvelles à la physicochimie de ces carbures, après nous être rendus compte des difficultés expérimentales et des moyens propres à les éliminer. Ces causes sont principalement les suivantes :

1° Les carbures de manganèse sont facilement décomposés par l'humidité atmosphérique. Pour éviter leur évolution, nous les avons manipulés sous huile de vaseline. Toutes les analyses aux rayons X, en particulier, ont été faites dans ces conditions. Cependant, malgré cette précaution, subsiste toujours une certaine décomposition.

2° Les phases carburées du manganèse, obtenues entre 900° et 1 050°, ne dépendent pas de la température de recuit mais de la teneur en carbone de l'échantillon, un excès de carbone conduisant toujours au carbure le plus riche  $Mn_7C_3$ . L'insertion, dans le manganèse, de teneurs croissantes en carbone fait apparaître différentes phases qui coexistent même à la suite d'un recuit à température élevée (1 050°) suivi d'une trempe. Ce mélange des phases accroît encore la complexité de l'étude structurale.

3° Le manganèse, au-dessus de 1 050°, possède déjà une certaine tension de vapeur et réagit avec la silice (par un mécanisme inexplicable puisque certaines préparations industrielles du manganèse consistent à réduire des oxydes de manganèse par le silicium à haute température) si bien que les préparations ou les traitements en tube de silice ne doivent pas dépasser 1 050°.

Des essais à température plus élevée peuvent être réalisés dans des creusets de graphite ou d'alumine ou de magnésie placés dans des ampoules de silice sous vide, mais cette technique ne donne pas non plus une phase carburée seule. De plus, cette double enveloppe qui entoure l'échantillon atténue fortement l'effet de la trempe. Malgré ces difficultés, nous avons pu préciser quelques propriétés des carbures de manganèse.

Nous avons préparé les échantillons par diffusion de carbone dans le manganèse à 900°, 950°, 1 000°, 1 050°. Le facteur qui détermine la nature des phases présentes est la teneur en carbone. Nous n'avons pas observé de différences en faisant varier les facteurs suivants :

la température de recuit (900° à 1 050°),

la vitesse de refroidissement (refroidissement lent à l'air ou trempe à l'eau).

Nous avons donc choisi d'étudier les échantillons recuits à 950° et trempés, ceci pour des mélanges de manganèse et de carbone contenant de 0 à 10 p. 100 de carbone en poids, de manière à couvrir toute la zone des carbures signalés.

1° De 0 à 4 p. 100 C : solution solide d'insertion et carbure  $Mn_{23}C_6$ . — La forme  $\beta$  du manganèse, stable au-dessus de 678°, disparaît quand on insère du carbone à 950° dans le réseau du manganèse.

La structure observée pour 0,5 p. 100 de carbone, même après trempe à l'eau, est celle d'une solution solide du carbone dans la forme  $\alpha$  du manganèse.

Le paramètre cristallin de cette phase cubique augmente de 8,905 kX pour le manganèse pur à 8,986 kX pour une teneur en carbone de 3 p. 100. Il semble donc que l'insertion de carbone dans le manganèse augmente la température de transformation du manganèse  $\alpha$  en manganèse  $\beta$  si, toutefois, la trempe qui suffit à empêcher la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ , quand le manganèse est pur, est encore suffisante en présence de carbone. Pour 3 p. 100 de carbone, apparaît une nouvelle phase qui devient prépondérante pour 4 p. 100 de carbone tandis que la proportion de solution solide du carbone dans le manganèse diminue. Cette nouvelle phase est cubique et a pour paramètre  $a = 10,556$  kX. Nous l'avons identifiée au carbure appelé  $\text{Mn}_{23}\text{C}_6$  (par analogie au carbure de chrome isomorphe  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  signalé par Westgren (4)).

2° De 5 à 7 p. 100 C :  $\text{Mn}_{23}\text{C}_6$  et  $\text{Mn}_5\text{C}_2$ . — Pour 5 p. 100 de carbone, en plus de  $\text{Mn}_{23}\text{C}_6$ , une nouvelle phase apparaît. Cette nouvelle phase peut s'identifier avec le carbure monoclinique  $\text{Mn}_5\text{C}_2$  déjà signalé par Kuo et Ohman (1) et (2). Le carbure cubique  $\text{Mn}_{23}\text{C}_6$  disparaît pour des teneurs en carbone supérieures à 6 p. 100, il ne reste plus alors que le carbure monoclinique qu'il est plus facile d'identifier (tableau II).

TABLEAU II

*Distances réticulaires du carbure  $\text{Mn}_5\text{C}_2$ .*

N° des raies	Intensité	Indices de Miller des plans donnés par Ohman	Distances réticulaires observées au cours de la préparation
1	mf	020	2,277
2	m	211	2,212
3	mF	211	2,121
4	mF	120	2,084
5	mF	015	2,060
6	m	204	2,034
7	F	213	2,019
8	mF	115	1,994
9	m	006	1,920
10	m	115	1,831
11	m	213	1,818
12	m	215	1,697
		220	

Notation des intensités :

TF = très forte ; F = forte ; mF = moyenne forte ; m = moyenne ; mf = moyenne faible ; f = faible.

3° De 7 à 9 p. 100 C :  $Mn_5C_2$  et  $Mn_7C_3$ . — Pour 7 p. 100 de carbone apparaissent des traces d'un nouveau carbure. Pour 9 p. 100 de carbone, ce nouveau carbure est la phase principale accompagnée encore d'un peu de  $Mn_5C_2$ . Ce nouveau carbure est rhomboédrique et a pour paramètres :  $a = 13,77$  kX ;  $c = 4,61$  kX et  $c/a = 0,334$  ou  $l = 8,098$  kX et  $\alpha = 129,45$  grades.

Nous l'avons identifié au carbure  $Mn_7C_3$  par analogie au carbure  $Cr_7C_3$  isomorphe signalé par Westgren <sup>(3)</sup>.

4° Pour 10 p. 100 C :  $Mn_7C_3$ . — Pour 10 p. 100 de carbone, seul  $Mn_7C_3$  subsiste, accompagné toutefois de traces d'une autre phase non identifiée : peut-être identique au  $Mn_8C_3$  cubique de Picon et Flahaut <sup>(8)</sup> et <sup>(9)</sup>.

**Conclusions.** — En résumé, nous n'avons observé que trois carbures de manganèse :  $Mn_{23}C_6$ ,  $Mn_5C_2$  et  $Mn_7C_3$ . Nous n'avons pas trouvé de carbure  $Mn_3C$  isomorphe de la cémentite. Peut-être est-il possible de l'obtenir par substitution progressive de manganèse au fer de la cémentite ?

## CHAPITRE PREMIER

### Influence du manganèse sur les propriétés de la cémentite et du carbure de Hägg.

**Introduction.** — Un certain nombre d'études <sup>(11 à 15)</sup> ont établi que le manganèse pouvait se substituer au fer de la cémentite et qu'une profonde modification des propriétés de ce carbure en résultait. Cependant, les déterminations par les différents auteurs de ces propriétés présentent encore des divergences assez sensibles. Ces désaccords peuvent peut-être s'expliquer par les impuretés et les hétérogénéités de la cémentite étudiée : celle-ci est, en effet, extraite par voie électrolytique d'une fonte obtenue par fusion.

<sup>(11)</sup> E. C. BAIN, E. S. DAVENPORT et W. S. WARING, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, 1932, **100**, 228.

<sup>(12)</sup> T. SATO, H. KANEKO et T. NISHIZAWA, *J. Jap. Inst. Metals*, 1955, **49**, 445.

<sup>(13)</sup> H. YOSHISAKI, *Sci. Res. Inst. Jap.*, 1954, **VI**, 469.

<sup>(14)</sup> P. CHEVENARD et A. PORTEVIN, *C. R. Ac. Sc. Fr.*, 1925, **180**, 1492.

<sup>(15)</sup> A. PORTEVIN, P. BASTIEN et L. GUILLET fils, *C. R. Ac. Sc. Fr.*, 1939, **208**, 346.



L'utilisation de méthodes synthétiques pour la préparation des échantillons de cémentites au manganèse permet d'éviter l'influence perturbatrice d'une impureté quelconque et les analyses thermomagnétiques et par diffraction de rayons X de préciser l'influence du manganèse. L'étude préalable des ferromanganèses et des carbures de manganèse nous a donné les éléments de base nécessaires à l'examen des cémentites au manganèse. Quant à la cémentite pure, une suite d'études (<sup>16</sup> à <sup>20</sup>) a donné une technique précise de sa préparation et fixé ses propriétés. Nous avons donc pu comparer, d'une part, les propriétés des cémentites au manganèse et de la cémentite pure et, d'autre part, l'influence du manganèse sur la cémentite avec celles des autres éléments voisins du fer : nickel, cobalt, chrome (<sup>12</sup>) (<sup>16</sup>) (<sup>20</sup>).

Nous exposerons successivement nos résultats relatifs à la préparation, à la structure, au caractère magnétique et à la stabilité des cémentites au manganèse et nous serons, à un certain moment, amené à envisager l'action du manganèse sur le carbure de Hägg.

## I. — Préparation des cémentites substituées au manganèse.

La matière première pour cette préparation est un ferromanganèse. Cet alliage est contrôlé aux rayons X et sa composition est vérifiée par analyse chimique. Il est ensuite carburé.

A) **Obtention et contrôle des ferromanganèses.** — 1° **Préparation des ferromanganèses.** — Pour obtenir des ferromanganèses, diverses méthodes peuvent être employées :

- la réduction des solutions solides d'oxydes,
- la diffusion de manganèse dans du fer réduit,
- l'électrolyse sur cathode de mercure d'une solution de sels ferreux et manganeux.

a) **PRÉPARATION PAR RÉDUCTION DES SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDES DE FER ET DE MANGANÈSE.** — La préparation des oxydes mixtes (FeO, MnO) se fait à partir des oxalates. Les précipités qui sont bien cristallisés permettent un lavage facile surtout si on les compare aux précipités d'hydroxyde ferrique. Les oxalates sont ensuite décomposés sous courant d'hydrogène à 900° et donnent naissance aux oxydes FeO

(<sup>16</sup>) J. DRAIN et A. MICHEL, *Rev. Mét.*, 1952, **49**, 114.

(<sup>17</sup>) R. BRIDELLE et A. MICHEL, *Rev. Mét.*, 1953, **50**, 410.

(<sup>18</sup>) R. FRUCHART, *Thèse Lille*, 1958.

(<sup>19</sup>) B. OSDOIT, *Thèse Lille*, 1959.

(<sup>20</sup>) R. BERNIER, *Ann. Chim.*, 1951, **12**, 6, 104.

et  $\text{MnO}$ . Le protoxyde de fer instable doit être trempé à l'eau. Il est parfois pyrophorique et l'absence de propriétés ferromagnétiques de l'échantillon permet de contrôler sa pureté. Les oxydes  $\text{FeO}$  et  $\text{MnO}$  sont analysés au point de vue structural : le protoxyde de fer est cubique, type  $\text{NaCl}$ , et a pour paramètre :  $a = 4,31 \text{ \AA}$ , le protoxyde de manganèse en est isomorphe avec  $a = 4,42 \text{ \AA}$ . Par chauffage à  $900^\circ$  des mélanges intimes d'oxydes, se forment des solutions solides  $\text{FeO-MnO}$ . Ces solutions solides sont contrôlées aux rayons X ; elles donnent une phase unique de paramètre fixé par la composition.

Ces solutions solides  $\text{FeO-MnO}$  sont réduites à  $1\,250^\circ \text{C}$  en nacelle de carbone et sous atmosphère d'hydrogène. Il y a plus ou moins fusion de la masse et légère carburation des ferromanganèses obtenus. L'échantillon est ensuite broyé et homogénéisé à  $900^\circ$ .

Cette méthode qui permet d'éliminer l'influence perturbatrice d'un élément autre que le fer, le manganèse ou le carbone donne naissance à des échantillons frittés très durs à broyer et légèrement carburés.

*b) PRÉPARATION PAR DIFFUSION DE MANGANÈSE DANS DU FER RÉDUIT.* — Pour obtenir des ferromanganèses à grains plus fins, nous avons fait diffuser du manganèse dans le fer. La diffusion du manganèse dans le fer est assez lente et il faut environ 100 à 150 heures à  $900^\circ$  pour obtenir des ferromanganèses homogènes.

Le manganèse employé est du manganèse électrolytique Prolabo 99,9 p. 100. Nous ne l'avons pas purifié par distillation, nous avons seulement vérifié que les résultats obtenus à partir de ferromanganèses préparés par l'une ou l'autre méthode donnaient les mêmes résultats. Le fer est produit par réduction par l'hydrogène à  $700^\circ$  d'oxyde de fer  $\text{FeO}$  obtenu comme indiqué précédemment. Les poudres intimement mêlées sont portées à  $900^\circ$  en ampoule de silice sous vide pendant 100 heures.

*c) PRÉPARATION PAR ÉLECTROLYSE SUR CATHODE DE MERCURE.* — Les ferromanganèses préparés par diffusion à  $900^\circ$  présentent encore des grains assez gros. Quand la température diminue, la vitesse de diffusion du manganèse décroît beaucoup et cette méthode ne permet pas d'obtenir des ferromanganèses très divisés. L'électrolyse sur cathode de mercure permet de préparer de tels échantillons. Mais comme elle n'a pas été utilisée dans l'étude des cémentites substituées au manganèse, nous la décrirons seulement au chapitre II.

**2° Contrôle des ferromanganèses par l'analyse aux rayons X.** — Les phases rencontrées dans les alliages dont la teneur en manganèse varie de 0 à 50 p. 100 environ ont des structures qui dérivent des structures cristallines du fer. Par trempe d'alliages à teneur en manganèse inférieure à 15 p. 100, la phase  $\alpha$  sursaturée est maintenue. Par

cette trempe à l'eau, les ferromanganèses de teneur en manganèse comprise entre 13 et 25 p. 100 donnent une phase métastable hexagonale compacte. Pour les ferromanganèses à teneur en manganèse supérieure à 50 p. 100, apparaissent des phases dont les structures dérivent de celles du manganèse.

Suivant ces teneurs en manganèse et les conditions de refroidissement, les alliages fer-manganèse présentent donc seules ou en mélanges les phases suivantes :

— phase  $\alpha$  cubique centrée dérivant du fer  $\alpha$  avec un paramètre  $a = 2,87$  pour une teneur de 10 p. 100 Mn ;

— phase  $\gamma$  cubique à faces centrées dérivant du fer  $\gamma$  avec un paramètre  $a = 3,60$  pour une teneur de 20 p. 100 Mn ;

— phase  $\varepsilon$  métastable hexagonale compacte avec les paramètres  $a = 2,540$  ;  $c = 4,079$  ;  $c/a = 1,606$  pour une teneur de 20 p. 100 Mn ;

— phase  $\alpha'$  cubique complexe avec 58 atomes par maille, voisine de cubique centré, dérivant du manganèse  $\alpha$  qui a pour paramètre  $a = 8,91$  ;

— phase  $\beta'$  cubique complexe avec 20 atomes par maille voisine de cubique simple, dérivant du manganèse  $\beta$  qui a pour paramètre  $a = 6,32$ .

Nous avons observé l'apparition des phases stables  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta'$  en accord avec le diagramme d'équilibre extrait du *Metals Handbook*, p. 1210.

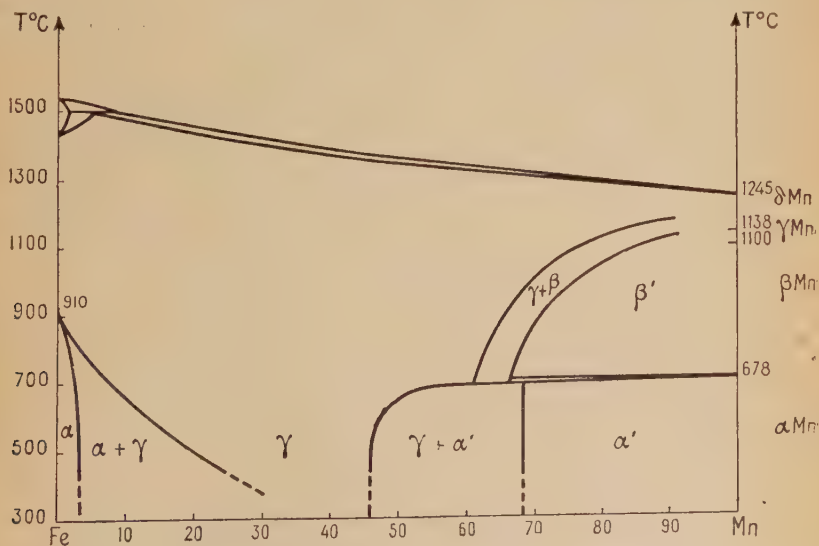


Fig. 1. — Diagramme fer-manganèse extrait du *Metals Handbook*, p. 1210.

boock (fig. 1) (21 à 25). D'autres structures sont signalées pour des phases apparaissant pour de plus fortes teneurs en manganèse et à plus haute température (26). Mais ce domaine est encore mal connu.

Au point de vue magnétique, le manganèse n'est pas ferromagnétique, et les alliages fer-manganèse sont ferromagnétiques en phase  $\alpha$ . Lorsque la teneur en manganèse est inférieure à 5 p. 100, la température de la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  reste supérieure à 770°, le point de Curie des ferromanganèses ne varie pas et reste celui du fer pur. Au-delà de 5 p. 100 de manganèse, l'analyse magnétique montre seulement la chute d'aimantation due à la transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$ .

La phase  $\epsilon$  métastable n'est pas ferromagnétique mais est très souvent accompagnée de traces de phase  $\alpha$  qui confèrent aux échantillons un certain ferromagnétisme.

Ayant ainsi analysé les différentes phases susceptibles d'apparaître dans les ferromanganèses, nous avons abordé l'étude de leur carburation.

**B) Carburation des ferromanganèses.** — Nous avons employé deux méthodes principales de carburation : l'une par des mélanges  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ , l'autre par diffusion de carbone.

**1° Carburation par des mélanges  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$ .** — Le mélange industriel utilisé est purifié de la manière suivante. Il passe dans un premier four d'épuration à 210° contenant des tubes de verre. Le fer carbonylé se décompose et le fer très réactif ainsi obtenu fixe les traces de soufre contenues dans le gaz. Un deuxième four d'épuration à 900° contient de la tournure de cuivre et permet l'élimination des traces d'oxygène. Enfin le gaz passe sur du chlorure de calcium qui retient la vapeur d'eau.

La carburation à 550° de ferroalliages, à l'aide des mélanges  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  ainsi purifiés, conduit pour le fer à l'obtention de la cémentite pure et elle permet aussi de préparer des cémentites au nickel et des cémentites au cobalt (16) (20). Il était donc intéressant de chercher à l'appliquer pour obtenir des cémentites au manganèse.

**a) CARBURATION DES FERROMANGANÈSES PAR  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  A 550° :**  
**INFLUENCE DU MANGANÈSE SUR LA PRÉPARATION ET LES PROPRIÉTÉS**  
**DU CARBURE DE HAGG.** — La carburation par des mélanges  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  à 550° de ferromanganèses contenant environ 5 p. 100 de manganèse

(21) Metals Handbook Ed., 1948, A.S.M., Cleveland, Ohio.

(22) E. OHMAN, *Z. physik. Chem.*, 1930, B 8, 81.

(23) M. L. V. GAYLER, *J. Iron Steel Inst.*, 1933, 11, 293.

(24) F. M. WALTERS et C. WELLS, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1935, 22, 727.

(25) J. G. PARR, *J. Iron Steel Inst.*, 1952, 171, 137.

(26) Z. S. BASINSKI et J. W. CHRISTIAN, *Acta Met.*, 1953, 1, 754.

donne une phase ferromagnétique dont la température du point de Curie, l'évolution thermique et le diagramme X permettent d'affirmer qu'elle dérive du carbure de Hägg. La carburation s'opérant à 550°, température à laquelle le carbure de Hägg pur est détruit, il apparaît que le manganèse a, comme le soufre et l'azote, une action stabilisante sur le carbure de Hägg.

L'analyse thermomagnétique, menée jusqu'à 600°, d'un carbure de Hägg substitué donne une courbe réversible avec un point de Curie situé à 250°. Cette courbe montre que, d'une part, le point de Curie du carbure de Hägg n'est pas déplacé par la présence du manganèse <sup>(27)</sup> et, d'autre part, qu'un chauffage à 600° n'a pas provoqué la décomposition du carbure de Hägg puisque la courbe est réversible.

L'analyse thermomagnétique menée jusqu'à 750° montre au refroidissement que le carbure de Hägg a disparu et fait apparaître le point de Curie abaissé d'une cémentite substituée au manganèse.

Les variations des distances réticulaires sont, comme dans le cas des cémentites, de l'ordre de grandeur de la précision des mesures.

*b) CARBURATION DES FERROMANGANÈSES PAR  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  A 700° : OBTENTION DE CÉMENTITES NON HOMOGÈNES.* — La carburation à plus haute température : 700° pour les mêmes ferroalliages à 5 p. 100 de Mn, donne une cémentite identifiée aux rayons X. Mais l'analyse thermomagnétique (fig. 2) révèle que cette cémentite est hétérogène. Deux anomalies se présentent sur la courbe : un point de Curie vers 200° et un vers 100°. Ces faits peuvent être interprétés de la manière suivante : le diagramme fer-manganèse (fig. 1) montre que, dans ces conditions de température (700°) et de composition (5 p. 100), les ferromanganèses comportent deux phases : l'une  $\alpha$  pauvre en manganèse, l'autre  $\gamma$  plus riche. Chaque phase se carbure séparément et l'homogénéisation de la teneur en manganèse est trop lente. Les points de



Fig. 2. — Courbe d'analyse thermomagnétique d'une cémentite hétérogène préparée par  $\text{CO} + \text{H}_2$  à 700° d'un ferromanganèse contenant 5 p. 100 Mn.

<sup>(27)</sup> J. POMEY, *Rev. Mét.*, 1958, **55**, 627.



Curie correspondent respectivement à une cémentite substituée pauvre en manganèse provenant de la phase  $\alpha$ , point de Curie supérieur, l'autre à une cémentite plus riche en manganèse et provenant de la phase  $\gamma$  (point de Curie inférieur). Un recuit à  $950^\circ$  provoque la décomposition de la cémentite pauvre en manganèse ; la cémentite riche en manganèse, stabilisée, résiste à ce traitement. La diffraction X, comme l'a montré l'étude ultérieure de la variation de paramètres de la cémentite en fonction de la teneur en manganèse, ne peut faire apparaître de dédoublement de raies de cémentite car la variation des paramètres en fonction de la teneur en manganèse est très faible.

Sato et Nishizawa <sup>(28)</sup> ont, d'ailleurs, observé un fait analogue de coexistence de cémentites à teneurs différentes en élément substituant dans l'étude des cémentites au manganèse et au chrome.

Cette méthode de préparation ne donne pas de cémentites homogènes ; toutefois, elle confirmait leur existence, montrait le pouvoir fortement stabilisant du manganèse et son influence sur le point de Curie. Il fallait donc adopter une autre méthode de préparation pour obtenir des cémentites substituées homogènes.

**2° Carburation par diffusion de carbone.** — En raison du pouvoir stabilisant du manganèse, les échantillons peuvent être préparés par diffusion à haute température du carbone dans un ferromanganèse : une cémentite contenant seulement 5 p. 100 de Mn peut être obtenue à  $950^\circ$ . Un recuit entre  $800^\circ$  et  $950^\circ$  pendant 4 jours de mélanges de ferromanganèses de différents teneurs et d'un excès de carbone conduit à une série de solutions solides de manganèse dans la cémentite de formule générale :  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{C}$ .

## II. — Étude thermomagnétique des cémentites au manganèse.

La substitution du fer par le manganèse dans la cémentite provoque un abaissement important du point de Curie qui, de  $215^\circ$  pour la cémentite pure, s'abaisse jusqu'à  $-100^\circ$  (20 p. 100 de Mn) (tableau III et fig. 3).

---

(28) T. SATO et T. NISHIZAWA, *J. Jap. Inst. Metals*, 1956, **21**, 47.

TABLEAU III

*Points de Curie des cémentites substituées.*

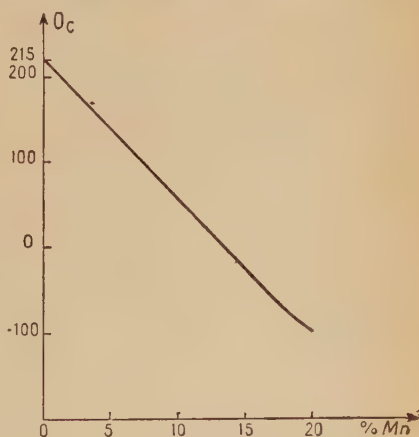
p. 100 Mn	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\theta_c$	215°	200°	178°	160°	146°	130°	116°	100°	76°	58°	48°

p. 100 Mn	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$\theta_c$	30°	15° (*)	— 10°	— 22°	— 40°	— 56°	— 70°	— 78°	— 95°	— 100°

(\*) Mesure imprécise au voisinage de la température ambiante.

Fig. 3. — Variation du point de Curie de la cémentite en fonction de la teneur en manganèse.



Cet abaissement du point de Curie est linéaire et il correspond bien à un mécanisme de substitution du manganèse au fer dans la cémentite. Toutefois, cette courbe  $A_0 = f(\text{p. 100 Mn})$  présente des écarts avec les courbes publiées par d'autres auteurs. La courbe obtenue peut se représenter par l'équation :  $A_0 = 215 - 17 (\text{Mn}) (\text{Mn p. 100} = \text{concentration du manganèse})$ .

Pour Sato et Nishizawa <sup>(29)</sup> la loi de variation est  $A_0 = 215 - 24 (\text{Mn})$  ;

<sup>(29)</sup> T. SATO et T. NISHIZAWA, *J. Jap. Inst. Metals*, 1956, 20, 340.

pour Chevenard et Portevin<sup>(14)</sup> :  $A_0 = 210 - 28 (\text{Mn})$ , pour 4,5 p. 100 C combiné ; pour Yoshisaki<sup>(13)</sup> la loi de variation est approximativement :  $A_0 = 215 - 21 (\text{Mn})$ .

Or les cémentites séparées par électrolyse contiennent aussi bien :  
 — de la cémentite de l'eutectique et même proeutectique,  
 — de la cémentite proeutectoïde,  
 — de la cémentite de l'eutectoïde dans la perlite.

Comme ces cémentites se sont formées à des températures différentes et pour des teneurs en carbone différentes, le coefficient de partage du manganèse entre ferrite et cémentite varie avec la température et la

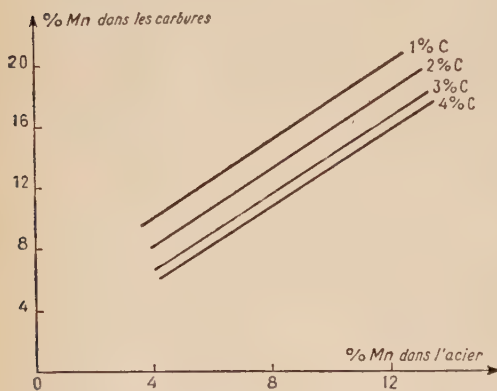


Fig. 4. — Relation entre la teneur en manganèse dans les carbures et la teneur en manganèse dans l'acier à 1050° C (d'après YOSHISAKI).

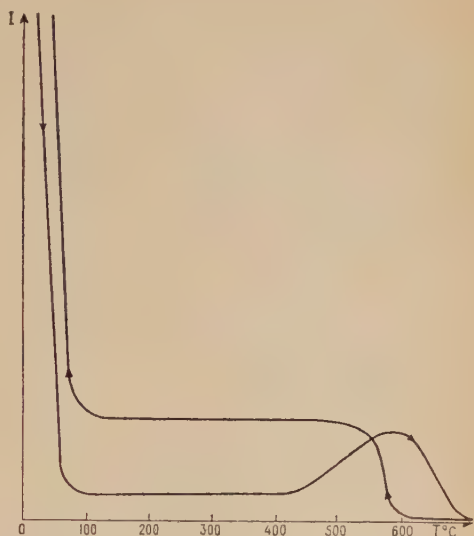
teneur en carbone (fig. 4). Ceci expliquerait pourquoi ces auteurs observent que le point de Curie du carbure rétrograde par recuit et, par conséquent, se rapproche de celui donné par notre courbe.

Dans la zone des basses températures, voisines de — 100°, les difficultés expérimentales de détermination du point de Curie apparaissent. La courbe de variation n'est plus tout à fait linéaire. Cette imprécision empêche

d'effectuer des mesures pour des teneurs en manganèse plus importantes et de déterminer ainsi la limite de substitution.

D'autre part, l'analyse thermomagnétique confirme l'influence du manganèse sur la stabilité de l'austénite. Le manganèse, comme on le sait, abaisse fortement la température de recalescence et accroît l'hystérèse de la réaction. Par simple refroidissement à l'air, à partir de 950°, l'austénite est maintenue avec la cémentite en excès pour des teneurs en manganèse de 5 à 10 p. 100. L'analyse thermomagnétique de ces échantillons présente un phénomène de revenu de l'austénite métastable qui se traduit par une remontée d'aimantation à partir de 400°, suivie aussitôt de la chute d'aimantation due à la recalescence (fig. 5).

Fig. 5. — Analyse thermomagnétique d'un mélange cémentite-austénite provenant d'un ferromanganèse à 8 p. 100 de manganèse.



### III. — Étude structurale des cémentites au manganèse.

L'étude des cémentites au manganèse par rayons X permet de montrer que la structure de la cémentite est intégralement respectée. La superposition exacte des clichés Debye-Scherrer d'une cémentite contenant 40 p. 100 de Mn montre déjà que les variations de paramètres cristallins sont faibles. L'emploi d'une chambre à focalisation placée derrière un monochromateur éclairé par la radiation du fer permet d'obtenir des mesures précises. Les clichés ont été obtenus avec étalon interne de chlorure de sodium. Pour une cémentite pure et pour une cémentite contenant 40 p. 100 de Mn, les positions des raies sont peu modifiées, toutefois le doublet 112-021 est mieux séparé, et la raie 103 s'est rapprochée de la 022 en s'écartant de la raie 220 de ClNa étalon.

Le calcul des paramètres nous donne les résultats suivants :

Phases	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{Fe}_3\text{C}$	4,519	5,078	6,733
$(\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4})_3\text{C}$	4,521	5,070	6,753

Ces faibles variations s'expliquent par la proximité des rayons atomiques du fer (1,26 Å) et du manganèse (1,29 Å).

Seul le paramètre  $c$  a augmenté de façon appréciable.

Comme le montre l'étude structurale des phases obtenues à 900°-950°, pour une teneur en manganèse inférieure à 50 p. 100, une seule phase est présente et elle dérive de la cémentite. Pour 50 p. 100 et au-delà, apparaissent de nouvelles phases.

Le manganèse se substitue donc largement au fer de la cémentite.

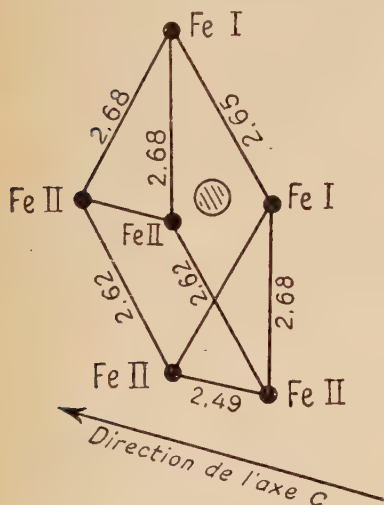


Fig. 6. — Prisme élémentaire de cémentite (d'après LIPSON et PERCH).

Cette substitution est supérieure à 40 p. 100 de manganèse mais elle ne provoque qu'un léger accroissement de  $C$ . Étant donné ses faibles variations des paramètres cristallins, il est difficile d'émettre une hypothèse quant à la structure des cémentites au manganèse. La structure cristalline de la cémentite pure est généralement représentée comme un enchaînement de prismes droits triangulaires dont les sommets sont occupés par des atomes de fer et le centre par des atomes de carbone. Considérons un prisme élémentaire dans la maille de cémentite (fig. 6). Suivant les distances entre atomes, on distingue deux positions différentes : deux atomes de fer sont placés en position I et quatre atomes en position II.

La substitution des atomes de fer uniquement en position I correspondrait à un taux maximum de substitution de 33 p. 100. Mais le taux de substitution est très supérieur à 33 p. 100 et la proximité des rayons atomiques conduit à penser que cette substitution du fer par le manganèse se fait au hasard dans le réseau de la cémentite : à la fois en position I et en position II.

#### IV. — Sur les carbures du système Fe—Mn—C autres que la cémentite.

A partir de 50 p. 100 de manganèse, les phases obtenues à 900°-1 000°, en présence d'un excès de carbone, dérivent des carbures de manganèse.

Apparaît d'abord, pour 50 p. 100 de manganèse, une phase carburée



qui dérive du carbure de manganèse monoclinique «  $\text{Mn}_5\text{C}_2$  ». En même temps, la phase  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{C}$  diminue d'importance et elle disparaît au-delà de 60 p. 100. Pour 60 p. 100 de manganèse, des traces sont encore visibles sur le diagramme X.

Dès 60 p. 100 apparaît une phase qui dérive de  $\text{Mn}_7\text{C}_3$  et augmente progressivement tandis que la phase monoclinique  $\text{Mn}_5\text{C}_2$  diminue et disparaît complètement avant d'atteindre le manganèse pur.

Les phases ternaires Fe-Mn-C stables dans la zone de températures  $900^\circ\text{--}1\,000^\circ$  dérivent donc soit de la cémentite soit des carbures de manganèse. Mais, dans aucun cas, il n'apparaît de nouveau carbure double de fer et de manganèse. Toutes les phases dérivent de la cémentite et des carbures de manganèse par substitution du fer au manganèse et réciproquement. La substitution fer  $\rightarrow$  manganèse a, d'ailleurs, peu d'influence sur les paramètres cristallins des phases présentes.

#### V. — Influence du manganèse sur la stabilité de la cémentite. Comparaison avec les autres stabilisants.

Les cémentites au manganèse sont beaucoup plus stables que la cémentite pure. L'analyse thermomagnétique sous vide jusqu'à  $750^\circ$  d'une cémentite pure préparée par action de  $\text{CO} + \text{H}_2$  pendant 4 jours à  $550^\circ$  sur du fer ou des oxydes de fer est représentée sur la figure 7.

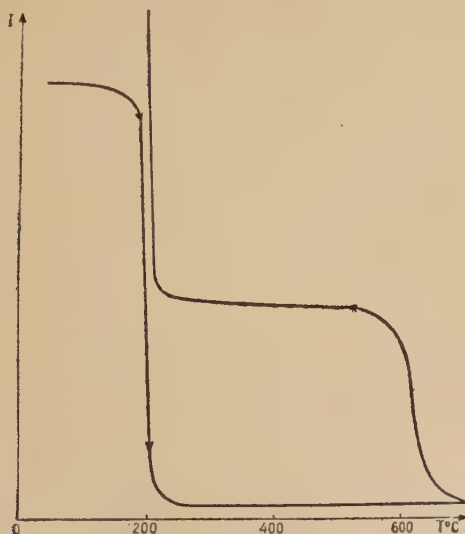


Fig. 7. — Analyse thermomagnétique d'une cémentite pure.

La cémentite ne commence à se décomposer que très lentement dans la zone 650°-700°, elle se décompose plus rapidement jusqu'à 750° ; l'aimantation reste la même. Au cours du refroidissement, l'aimantation remonte progressivement en raison de la libération de ferrite par décomposition de la cémentite.

Quant aux cémentites au manganèse, le chauffage à l'analyse thermomagnétique ne permet pas de suivre leur décomposition : des analyses thermomagnétiques menées jusqu'à 850° ne révèlent aucune décomposition des échantillons. Les conditions de préparation des cémentites au manganèse, plus que la recherche de la température de décomposition, mettent en relief l'augmentation de la stabilité de la cémentite. En effet, des recuits à 900°-950°-1 000° pour des cémentites à teneurs inférieures à 4 p. 100 de Mn provoquent un début de décomposition. Mais celle-ci, contrairement au cas de la cémentite pure, ne se poursuit pas lorsque le chauffage se prolonge. La ferrite libérée s'appauvrit, en effet, en manganèse au profit de la cémentite pour donner l'équilibre correspondant à la loi de partage du manganèse entre cémentite et ferrite. La cémentite enrichie en manganèse est alors plus stable et la réaction de décomposition s'arrête. Ceci explique pourquoi les résultats obtenus pour la décomposition ne sont pas reproductibles. Lorsque cette diffusion du manganèse de la ferrite vers la cémentite se produit assez rapidement, la décomposition s'arrête ; si elle n'intervient pas assez rapidement, la décomposition se poursuit. Au contraire les essais de préparation sont reproductibles. A partir de 5 à 6 p. 100 de Mn, les cémentites peuvent être préparées par recuit à 950°. Pour des teneurs en manganèse inférieures à 4 p. 100, des recuits à 800° conduisent aux cémentites substituées. Le manganèse stabilise donc fortement la cémentite, même pour de faibles teneurs.

Il est intéressant de comparer l'action du manganèse avec celle des éléments voisins dans la classification périodique :

Ni	Co	Fe	Mn	Cr
28	27	26	25	24

Les deux premiers déstabilisent la cémentite <sup>(16)</sup> <sup>(20)</sup>, le manganèse stabilise et Sato et Nishizawa ont observé que le chrome stabilisait aussi la cémentite. Or le rayon atomique augmente régulièrement du nickel au chrome et cette augmentation renforce les liaisons métal-métal et métal-carbone dans la cémentite. La cohésion de l'ensemble est plus grande, ce qui augmente sa stabilité. Au contraire, le nickel et le cobalt qui ont un rayon atomique plus petit que celui du fer augmenteraient les distances entre prismes élémentaires et nappes de prismes élémentaires, rendraient la structure moins compacte, ce qui provoquerait une diminution de la stabilité de la cémentite.

**Conclusion.** — Le manganèse se substitue largement au fer de la cémentite et a une puissante action stabilisante vis-à-vis de ce carbure. Cette large substitution provoque de faibles variations des paramètres cristallins de la cémentite mais un abaissement important du point de Curie. Voisin du nickel et du cobalt, le manganèse agit d'une manière toute différente sur les propriétés de la cémentite. Cette différence a son origine dans la valeur respective des rayons atomiques de ces éléments par rapport à celui du fer.

Le manganèse se substitue aussi au fer dans le carbure de Hägg et le stabilise.

## CHAPITRE II

### Le carbure hexagonal de fer.

L'existence d'un carbure de fer hexagonal compact, de paramètres :  $a = 2,72_9$  kX et  $c = 4,32_6$  kX, isomorphe d'un nitrure de fer  $\text{Fe}_3\text{N}$ , a été signalée pour la première fois en 1946 par Heidenreich, Sturkey et Woods <sup>(30)</sup> dans une étude par diffraction électronique, de revenu de martensite à 200°. Quelques années plus tard, Jack <sup>(31)</sup> <sup>(32)</sup> par diffraction de rayons X confirme l'apparition d'un carbure de fer hexagonal dans un acier à forte teneur en carbone revenu à 120°.

D'autre part, Cohn, Hofer et Peebles <sup>(33)</sup> ont obtenu à 190° un carbure de fer en carburant des oxydes contenant du cuivre. Le carbure de fer ainsi obtenu est hexagonal compact et a pour paramètres :  $a = 2,74_9$  kX et  $c = 4,34_0$  kX : il présente à l'analyse thermomagnétique une chute d'aimantation vers 380°. Cette étude magnétique et radiocristallographique confirme les résultats concernant les catalyseurs de synthèse Fischer-Tropsch <sup>(34 à 37)</sup>.

Depuis lors, la présence de ce carbure  $\epsilon\text{Fe}_x\text{C}$  dans les aciers pendant le premier stade de revenu de la martensite a été confirmée par des

<sup>(30)</sup> D. HEIDENREICH, L. STURKEY et H. L. WOODS, *Nature*, 1946, **157**, 518.

<sup>(31)</sup> K. H. JACK, *Acta Cryst.*, 1950, **3**, 392.

<sup>(32)</sup> K. H. JACK, *J. Iron Steel Inst.*, 1951, **169**, 26.

<sup>(33)</sup> E. M. COHN, L. J. E. HOFER et W. C. PEEBLES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 189.

<sup>(34)</sup> H. PICHLER et H. MERKEL, *U. S. Bureau of Mines*, 1949, Tech. Paper 718.

<sup>(35)</sup> H. MERKEL et F. WEINROTTER, *Brennstoff Chemie*, 1951, **32**, 289.

<sup>(36)</sup> H. PODGURSKI, J. T. KUMMER, DE WITT et EMMETT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5382.

<sup>(37)</sup> M. MANES, A. D. DANICK, M. MENTZER, E. M. COHN et L. J. E. HOFER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 6207.

études magnétiques <sup>(27)</sup> et <sup>(38 à 41)</sup> et de nouvelles études par diffraction électronique ont été faites <sup>(42)</sup>.

Son apparition a été signalée dans la décomposition de l'austénite en bainite inférieure à l'aide de la diffraction électronique <sup>(43)</sup> et de l'analyse thermomagnétique <sup>(44)</sup>. Cependant, d'autres essais pratiqués dans des conditions apparemment identiques ne révélaient pas la présence de ce carbure.

Les travaux sur le carbure hexagonal semblaient donc montrer que les modes de formation n'étaient pas toujours reproductibles et que, dans l'ensemble, les conditions d'obtention de ce carbure étaient mal définies. Aussi semblait-il difficile de l'étudier.

En 1956, Oketani et Nagakura <sup>(45)</sup> reprennent l'étude de la cémentation du fer par diffraction électronique en continu, étude entreprise par Trillat et Oketani en 1951 <sup>(46)</sup>; ils définissent exactement les conditions de synthèse de ce carbure hexagonal.

Les deux traits principaux qui ressortent de ces différentes études sont que, d'une part, ce carbure est difficile à obtenir par voie synthétique et que, d'autre part, il commence à se décomposer dès 300°.

Puisque le manganèse stabilise la cémentite et le carbure de Hägg, nous nous sommes demandé s'il n'en serait pas de même pour le carbure hexagonal. En effet, la stabilisation permettrait une préparation à plus haute température et une évolution thermique plus facile à suivre.

Après quelques essais préliminaires infructueux, nous nous sommes aperçus que, pour pouvoir carburer à basse température, il était nécessaire d'obtenir des ferroalliages finement divisés. Nous avons dû mettre au point une technique de préparation à basse température de fer et ferroalliages très fins : ferromanganèse, ferronickel, ferromolybdène, ferrocobalt, ferrocuivre, qui constituent notre matière première pour une carburation éventuelle.

Nous exposerons successivement la préparation et l'étude physico-chimique du carbure hexagonal de fer, ce qui nous amènera à dresser un tableau comparatif des zones de formation des différents carbures, puis nous exposerons les résultats de nos essais de substitution du carbure hexagonal.

<sup>(38)</sup> E. M. COHN et L. J. E. HOFER, *Nature*, 1951, **167**, 977.

<sup>(39)</sup> J. POMEY, *C. R. Ac. Sc. Fr.*, 1953, **237**, 62.

<sup>(40)</sup> B. A. APAEV, *Metallovyedenie i obrabotka metallov*, 1957, **1**, 2.

<sup>(41)</sup> B. A. APAEV, *Zhur. Tekhn. Fiz.*, 1953, **23**, 1192.

<sup>(42)</sup> T. SATO et T. NISHIZAWA, *Nippon Kinzoku Gakkaï-Shi*, 1957, **21**, 6, 418.

<sup>(43)</sup> A. E. AUSTIN et C. M. SCHWARTZ, *Proc. Amer. Soc. Test. Mat.*, 1952, **52**, 592.

<sup>(44)</sup> J. POMEY, *C. R. Ac. Sc. Fr.*, 1954, **238**, 2318.

<sup>(45)</sup> S. OKETANI et S. NAGAKURA, *Nippon Kinzoku Gakkaï-Shi*, 1956, **20**, 8, 460.

<sup>(46)</sup> J.-J. TRILLAT et S. OKETANI, *Rev. Mét.*, 1951, **48**, 289.

### A. — Étude du carbure hexagonal de fer pur.

Il était intéressant d'étudier le carbure hexagonal pur, car, exception faite des travaux d'Oketani et Nagakura, celui-ci a été observé dans les catalyseurs de synthèse Fischer-Tropsch ou au cours de revenu de martensite, donc en présence d'éléments autres que le fer et le carbone.

Le fait que le carbure hexagonal se décompose très rapidement dès 300° impose une préparation à basse température.

**I. Préparation du carbure de fer hexagonal.** — Le problème qui se pose est d'arriver à préparer du fer très réactif pour que la carburation puisse se produire à 170°, température la plus favorable pour obtenir du carbure hexagonal. La réduction d'oxydes de fer par l'hydrogène fournit un fer dans un état de cristallisation trop poussé.

*a) Préparation de fer très divisé par électrolyse sur cathode de mercure.* — Cette préparation se fait par une méthode inspirée de celle qui a permis à Moissan <sup>(47)</sup> et Ferec <sup>(48)</sup> et plus tard à Campbell <sup>(49)</sup> de préparer par électrolyse au laboratoire certains métaux tels que le manganèse et le chrome.

L'électrolyse avec cathode de mercure d'une solution de sel ferreux donne naissance à un « amalgame » de fer ou du moins à une solution de fer dans le mercure. C'est de ce mélange que sera extrait le fer très divisé. Cette méthode est assez délicate à mettre en œuvre car les « amalgames de fer » s'oxydent facilement et le fer obtenu est pyrophorique. Pour nous, cette réactivité était très intéressante. Voici les étapes successives de notre préparation.

**1° L'ÉLECTROLYSE : OBTENTION DE L'AMALGAME.** — Les conditions d'électrolyse sont les suivantes :

*a) Composition du bain d'électrolyse.* — Le bain électrolytique est une solution aqueuse de sulfate ferreux ou de chlorure ferreux sans adjonction d'acide. Il faut utiliser des sels ferreux car les sels ferriques, en milieu neutre, s'hydrolysent et précipitent. Cette précipitation peut être évitée en opérant en solution acide, mais il y a alors un dégagement intense d'hydrogène et l'amalgame obtenu dans ces conditions s'oxyde plus facilement.

---

<sup>(47)</sup> H. MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, Masson, éd., Paris, 1905, 4, 491.

<sup>(48)</sup> M. J. FEREC, *Thèse Nancy*, 1899.

<sup>(49)</sup> A. N. CAMPBELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 125, 1713.



b) *Cellule d'électrolyse.* — Le dispositif expérimental est indiqué sur la figure 8. Pour éviter l'oxydation anodique de la solution électro-

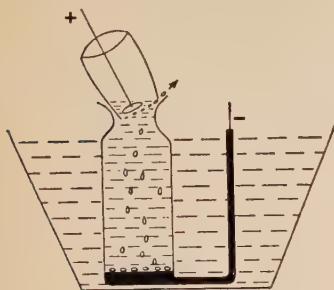


Fig. 8. — Cellule d'électrolyse.

lytique, l'anode est placée au voisinage de la surface et entourée d'un récipient à fond poreux pour éviter la diffusion de l'oxygène dans la solution.

c) *Tension et densité de courant.*

— La tension d'électrolyse est de 12 V (redresseur sec). Deux électrodes de platine amènent le courant. La densité de courant est de l'ordre de 12 A/dm<sup>2</sup> par rapport à la surface de mercure.

d) *Température.* — La température est maintenue à 20° par immersion du bac électrolytique dans une garde d'eau.

e) *Durée de l'électrolyse.* — Vingt-quatre heures environ.

2° TRAITEMENT DE L'AMALGAME. —  $\alpha$ ) *Lavage.* — Après électrolyse, le mercure, qui a pris une consistance pâteuse, doit être lavé à l'eau pour éliminer les traces de sels dont il est imprégné. Les manipulations de lavages sous vide sont trop lentes et le contact prolongé de l'eau provoque la rouille de l'amalgame. Un lavage rapide à l'air donne de meilleurs résultats.

L'amalgame est ensuite pressé dans du papier-filtre pour le sécher et placé aussitôt sous courant d'hydrogène.

$\beta$ ) *Élimination du mercure.* — Des conditions d'élimination du mercure dépend la réactivité du fer obtenu. Les conditions les plus favorables seraient de ne pas chauffer l'amalgame, et par suite le fer, à une température supérieure à 170°, température de préparation du carbure. Mais la courbe de tension de vapeur du mercure en fonction de la température (fig. 9) montre qu'à 170° la tension de vapeur n'est que de 6 mm de mercure ; à 200° elle est encore très faible : 17 mm ; elle ne commence à être appréciable qu'à 225°-250° : 37 et 75 mm de mercure. Pour éviter des temps trop longs d'élimination, nous avons opéré à 225°-250° : il ne faut alors que 100 à 150 heures.

L'élimination est faite dans un simple tube horizontal parcouru par un courant d'hydrogène qui entraîne le mercure ; celui-ci vient se condenser dans les parties froides du tube. Les traces de mercure qui peuvent encore subsister s'élimineront pendant la carburation.

Les résidus obtenus sont gris noirâtre, très poreux et facilement réduits en poudre. Ils sont pyrophoriques ; pour éviter leur inflamma-

tion spontanée à l'air, après refroidissement complet dans l'hydrogène, un courant de gaz carbonique est envoyé sur l'échantillon et désorbe l'hydrogène. Toujours sous courant de gaz carbonique assez rapide, le mercure qui s'est condensé est récupéré et la nacelle contenant le fer est plongée dans l'alcool absolu. Le produit obtenu par cette méthode peut être manipulé à l'air sans s'enflammer.

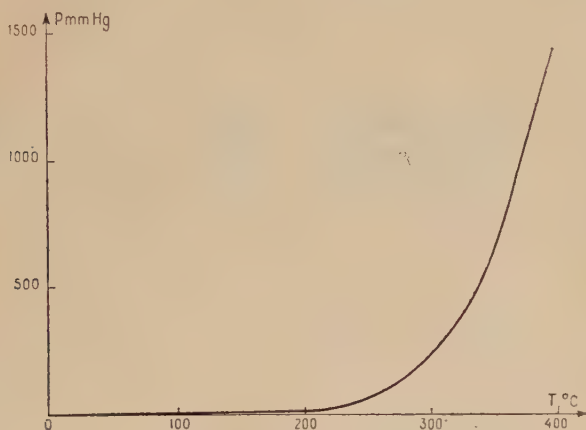


Fig. 9. — Tension de vapeur du mercure en fonction de la température.

**b) L'opération de carburation.** — Le mélange carburant employé est le mélange  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  purifié comme il a été décrit précédemment. La présence d'hydrogène dans le mélange carburant est nécessaire pour éviter une oxydation des échantillons. En effet, la carburation s'opérant à basse température, la réaction : oxyde de carbone  $\rightarrow$  gaz carbonique, catalysée par l'échantillon, donne un équilibre qui est déplacé en faveur du gaz carbonique et en l'absence d'hydrogène, la carburation s'accompagne alors inévitablement de formation d'oxydes <sup>(45)</sup> <sup>(46)</sup>. Les mélanges  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  que nous avons utilisés permettent d'éviter cette formation d'oxydes.

L'élimination de l'eau du gaz est également importante pour éviter l'oxydation. La durée de carburation est aussi un facteur important. Nous avons carburé à 170° pendant 200 à 250 heures le fer très divisé obtenu à partir de l'amalgame. Malgré la longue durée de l'opération, nous n'avons pas obtenu d'échantillons complètement carburés : la moitié seulement environ du fer est transformée en carbure hexagonal, le reste de l'échantillon subsiste à l'état de fer  $\alpha$ . A cette température, il n'y a pas formation de carbone pulvérulent.

Les produits de la carburation sont pyrophoriques et doivent encore

être manipulés avec précaution : après refroidissement, ils sont placés sous courant de  $\text{CO}_2$ , puis plongés dans l'alcool absolu. Les analyses aux rayons X sont faites sous huile.

II. Analyse aux rayons X du carbure hexagonal. — La carburation par  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  pendant 250 heures à  $170^\circ$  de fer très divisé donne principalement du carbure hexagonal. La photo 1 montre le



Photo 1. — Cliché de diffraction X du carbure hexagonal.

Raie n° 1 :  $\text{ClNa}$  (111).  
 Raie n° 2 :  $\text{ClNa}$  (200).  
 Raie n° 3 :  $\epsilon$  (10.0).  
 Raie n° 4 :  $\epsilon$  (00.2).  
 Raie n° 5 :  $\epsilon$  (10.1).  
 Raie n° 6 :  $\text{Fer } \alpha$  (110).  
 Raie n° 7 :  $\text{ClNa}$  (220).  
 Raie n° 8 :  $\text{ClNa}$  (311).

Raie n° 9 :  $\text{ClNa}$  (222).  
 Raie n° 10 :  $\epsilon$  (10.2).  
 Raie n° 11 :  $\text{Fer } \alpha$  (200).  
 Raie n° 12 :  $\text{ClNa}$  (400).  
 Raie n° 13 :  $\epsilon$  (11.0).  
 Raie n° 14 :  $\text{ClNa}$  (331).  
 Raie n° 15 :  $\text{ClNa}$  (420).  
 Raie n° 16 :  $\epsilon$  (10.3).

cliché de diffraction X obtenu à l'aide d'une chambre à focalisation placée derrière un monochromateur. L'anticathode employée est une anticathode de fer et l'étalon est du chlorure de sodium.

Le tableau IV donne le dépouillement complet du cliché obtenu. L'arrangement des atomes de fer dans ce carbure est hexagonal presque compact et les paramètres cristallins sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 2,757 \text{ kX} \\ c &= 4,346 \text{ kX} \\ c/a &= 1,576. \end{aligned}$$

Ils sont en assez bon accord avec ceux donnés par Cohn et Hofer<sup>(33)</sup>, Oketani et Nagakura<sup>(45)</sup>, Sato et Nishizawa<sup>(42)</sup>. Les légères différences s'expliquent facilement par le fait que les raies de diffraction sont assez larges. En effet, les produits préparés à cette température basse sont microcristallisés.

La largeur de ces raies permet de donner un ordre de grandeur des cristallites obtenues. La dimension D du cristallite dans la direction perpendiculaire au plan réticulaire considéré et la largeur angulaire b

TABLEAU IV

*Distances réticulaires du carbure hexagonal de fer.*

Nos	I	$a = 2,757 \text{ kX}$ $c = 4,348 \text{ kX}$ $c/a = 1,576$	hkl
1	m	2,38 <sub>8</sub>	10.0
2	m	2,17 <sub>3</sub>	00.2
3	TF	2,09 <sub>1</sub>	10.1
4	m	1,60 <sub>7</sub>	10.2
5	m	1,37 <sub>8</sub>	11.0
6	m	1,23 <sub>8</sub>	10.3
Oketani et Nagakura $a = 2,757 \text{ Å}$ $c = 4,354 \text{ Å}$ $c/a = 1,576$			
Cohn, Hofer et Peebles $a = 2,749 \text{ kX}$ $c = 4,340 \text{ kX}$ $c/a = 1,579$			
Sato et Nishizawa $a = 2,74 \text{ kX}$ $c = 4,34 \text{ kX}$			
m 2,388 F 2,172 TF 2,084 F 1,607 m 1,378 m 1,234 F 1,16	f 2,38 m 2,16 TF 2,08 m 1,60 m 1,37 m 1,24 m 1,16	f 2,36 m 2,17 TF 2,08 m 1,60 m 1,38 m 1,24 m 1,16	

de la raie correspondante sont liées approximativement par la relation :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{(b - b_0)_{\text{radian}} \cos \theta} \quad (50)$$

$b_0$  est un facteur de correction qui tient compte de la géométrie du montage. Dans le cas présent,  $b_0$  est pris égal à la largeur angulaire de la raie de chlorure de sodium étalon, voisine, qui est très fine :

$$\text{raie } 002 \quad D = \frac{0,9 \times 1,936}{2 \times 0,0083(1 - 0,1) \cos 29,338 \text{ gr}}$$

$D = 120 \text{ Å}$  c'est-à-dire environ 30 mailles élémentaires dans la direction de l'axe  $c$ .

Si la formule du carbure hexagonal avait été bien connue, il eût été possible d'envisager la position du carbone dans le motif cristallin. Mais cette formule n'est pas encore déterminée ; ce serait  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_{2,4}\text{C}$  suivant les auteurs. Nous pouvons, cependant, formuler des

(50) A. GUINIER, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, éd., Paris, 1956, 464.

hypothèses quant à la position du carbone et calculer les dimensions de certains sites cristallographiques. Deux sortes de sites peuvent être distingués dans cette maille (fig. 10) : les sites tétraédriques et les sites octaédriques. Ils sont en nombre égal : 6 par maille, c'est-à-dire un site par atome de fer.

Calculons les rayons des sphères qui peuvent s'insérer dans les sites tétraédriques : le rayon est  $0,70 \text{ \AA}$  ; en revanche, dans les sites octaédriques le rayon est beaucoup plus grand :  $1,08 \text{ \AA}$ .

D'autre part, le rapport  $c/a$  dans ce carbure est égal à  $1,576$  et par conséquent inférieur au rapport  $c/a$  d'empilement compact  $1,633$ . Les atomes de carbone de rayon  $0,77 \text{ \AA}$  sont peut-être situés dans des octaèdres de fer qui sont beaucoup plus grands plutôt que dans des tétraèdres. En effet, l'exiguïté de la lacune tétraédrique réclamerait, si le carbone y était inséré, une augmentation de  $c/a$ .

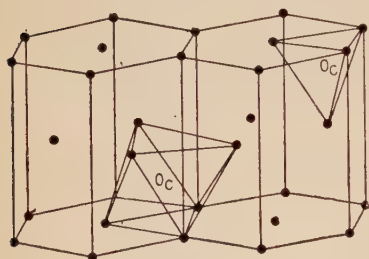


Fig. 10. — Positions possibles des atomes de carbone dans l'arrangement hexagonal compact des atomes de fer.

Aucune conclusion ne peut être tirée de l'intensité des raies de diffraction X car la contribution du carbone à la diffraction est beaucoup trop faible.

L'analogie des structures de  $\text{Fe}_3\text{N}$  et de  $\text{Ni}_3\text{C}$  permet quand même de penser que le carbone doit se trouver en position octaédrique comme, dans ces deux composés, l'azote et le carbone se trouvent en position octaédrique.

### III. Analyse thermomagnétique du carbure hexagonal. —

L'analyse thermomagnétique révèle la présence d'une phase carburée ferromagnétique, différente de la cémentite et du carbure de Hägg qui, en se décomposant au cours du chauffage progressif, donne successivement du carbure de Hägg  $\chi$ , puis de la cémentite  $\theta$ .

En effet, la courbe d'analyse thermomagnétique (fig. 11 et 12) au cours d'un premier chauffage à  $300^\circ$  ne présente pas de point de Curie ni à  $215^\circ$  ni à  $250^\circ$ . A partir de  $300^\circ$ , la courbe montre une chute d'aimantation très rapide et irréversible. Un refroidissement brusque dès l'amorce de cette chute ne provoque pas la réversibilité de la courbe, mais fait apparaître à  $250^\circ$  le point de Curie du carbure de Hägg. Si le chauffage se poursuit jusqu'à  $700^\circ$ , la courbe présente au refroidissement le point de Curie de la cémentite :  $215^\circ$ .

Hofer, Cohn et Peebles <sup>(33)</sup>, Pichler et Merkel <sup>(34)</sup> ont donné pour



point de Curie du carbure hexagonal :  $380^{\circ}$ , température à laquelle ils ont observé une chute d'aimantation. L'examen des courbes de ces auteurs montre que cette chute d'aimantation vers  $400^{\circ}$  est irréversible. Nous pensons qu'elle est due, en réalité, à la décomposition du carbure hexagonal comme le montre au refroidissement l'apparition du point de Curie du carbure de Hägg, quelle que soit la rapidité du refroidissement. Nous pensons donc que le point de Curie ne peut qu'être au-dessus de  $400^{\circ}$ ; la vitesse de décomposition du carbure hexagonal entre  $300^{\circ}$  et  $400^{\circ}$  ne permet pas de maintenir celui-ci jusqu'à cette température; il se décompose avant d'avoir atteint son point de Curie, comme tendent à le prouver toutes les courbes d'analyse magnétique irréversibles<sup>(33)</sup> <sup>(34)</sup>.

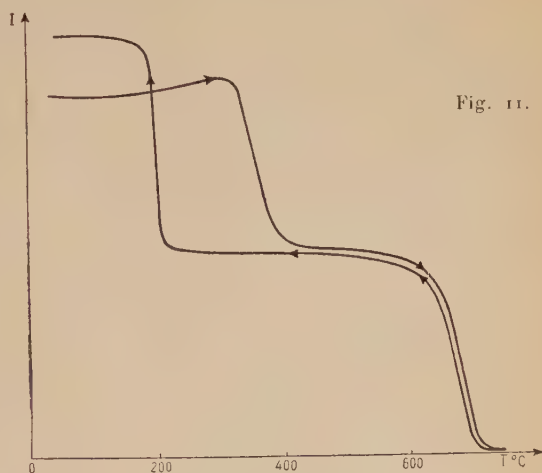


Fig. 11.

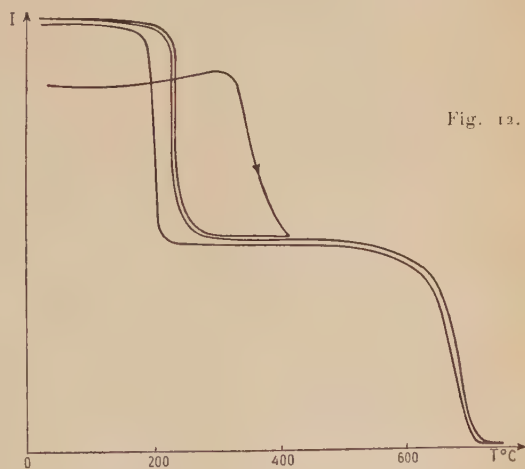


Fig. 12.

Fig. 11. — Analyse thermomagnétique du produit de la carburation à  $170^{\circ}$  pendant 250 heures.Fig. 12. — Analyses thermomagnétiques successives du produit carburé à  $170^{\circ}$  pendant 250 heures.

les courbes d'analyse magnétique irréversibles

B. — Étude des zones de formation des trois carbures.  
( $\epsilon$  carbure hexagonal,  $\chi$  carbure de Hägg,  $\theta$  cémentite)

La carburation à  $170^\circ$  permet d'obtenir du carbure hexagonal mais la vitesse de formation est très lente et les produits sont mal cristallisés. Nous avons essayé d'accroître la température de carburation sans cependant aller au-delà de  $225^\circ$ , car nous savons, par les travaux de

Hägg<sup>(51)</sup>, que la carburation à  $225^\circ$  de fer ou d'oxydes de fer par CO donne presque exclusivement du carbure  $\chi$ . Nous avons voulu préciser les limites des zones de formation des différents carbures en étudiant systématiquement l'influence de ce facteur sur la composition de la phase carburée.

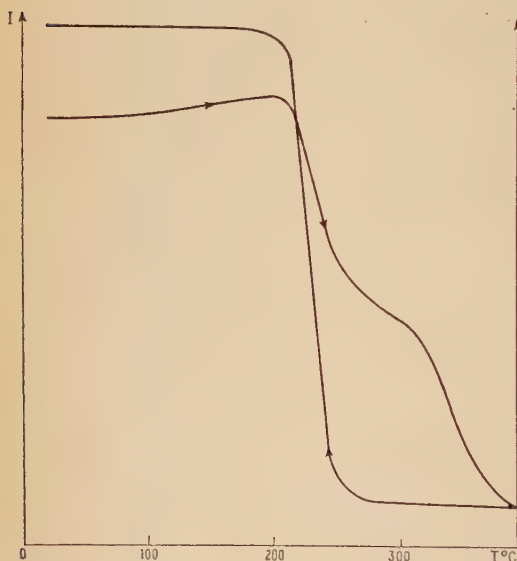


Fig. 13. — Analyse thermomagnétique du produit de carburation à  $190^\circ$  pendant 200 heures.

La carburation à  $190^\circ$  pendant 200 heures de fer très divisé donne un produit qui, à l'analyse thermomagnétique, montre au chauffage le point de Curie du carbure de Hägg

(fig. 13). Cette chute d'aimantation est prolongée aussitôt par celle due à la décomposition du carbure hexagonal. Au refroidissement, seul subsiste le point de Curie du carbure de Hägg.

L'analyse aux rayons X montre que les raies de diffraction sont larges : les raies les plus fortes du carbure de Hägg apparaissent (tableau V). La carburation à  $190^\circ$  donne donc un mélange de carbure de Hägg  $\chi$  et de carbure hexagonal  $\epsilon$ . Par chauffage à l'analyse thermomagnétique jusqu'à  $400^\circ$  subsiste seulement le carbure de Hägg.

En modifiant la température, on constate que l'on peut obtenir les carbures seuls ou en mélange. Nos résultats se résument ainsi :

<sup>(51)</sup> G. Hägg, Z. Krist., 1934, 89, 92.

- à température inférieure à  $170^{\circ}$  : la vitesse de réaction est très faible et la carburation ne se produit pas ;
  - entre  $170^{\circ}$  et  $180^{\circ}$  se forme le carbure hexagonal ;
  - de  $190^{\circ}$  à  $210^{\circ}$  le carbure de Hägg apparaît en mélange avec le carbure hexagonal ;
  - de  $230^{\circ}$  à  $450^{\circ}$  le carbure de Hägg se forme seul ;
  - au-dessus de  $450^{\circ}$  la cémentite apparaît ;
  - à  $550^{\circ}$ , il y a formation exclusivement de cémentite.
- Ces zones de température sont en bon accord avec celles signalées

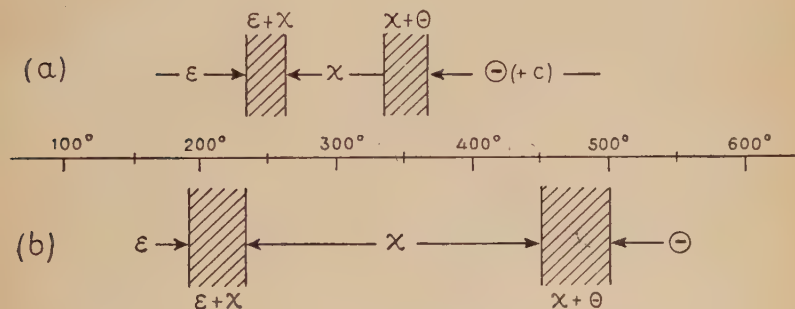


Fig. 14. — Zones de formation des différents carbures de fer :

- (a) étude par diffraction électronique (Oketani) ;  
 (b) présente étude.

dans les études de catalyseurs de synthèse Fischer-Tropsch, mais différent des zones indiquées par Oketani et Nagakura (fig. 14) : à  $230^{\circ}$ , ils obtiennent exclusivement du carbure hexagonal, entre  $250^{\circ}$  et  $350^{\circ}$ , il y a formation de carbure de Hägg, au-dessus de  $350^{\circ}$  apparaît la cémentite.

Deux faits permettent d'expliquer ces différences de température : d'une part, cette méthode, qui présente un grand intérêt pour l'identification et l'étude de l'évolution thermique des phases, ne s'accorde pas avec une détermination précise des températures, d'autre part, les vitesses de réaction des films minces (quelque  $100 \text{ \AA}$ ) peuvent être différentes des vitesses de réaction d'une poudre composée de particules de dimensions beaucoup plus grandes.

Toutefois, l'ordre de formation des carbures observés est identique : le carbure hexagonal  $\epsilon$  précède le carbure de Hägg  $\chi$  qui précède lui-même la cémentite  $\theta$ .

TABLEAU V

*Distances réticulaires du carbure hexagonal, du carbure de Hägg et des mélanges de carbure hexagonal et de carbure de Hägg.*

Carbure de Hägg $\chi$	Raies les plus fortes de $\chi$	Produit de décomposition de $\epsilon$	Produit de la carburation à 190°	Carbure hexagonal $\epsilon$
tf 2,64			mf 2,48	
f 2,48			m 2,38	m 2,39
f 2,41			mf 2,26	
m 2,27	m 2,27	f 2,26	mf 2,18	m 2,17
m 2,18	m 2,18	f 2,19		
tf 2,10			TF 2,08	TF 2,09
TF 2,07	TF 2,07	mf 2,09	TF 2,02	
TF 2,04	TF 2,04	(fer $\alpha$ )	( $\chi$ + fer $\alpha$ )	
mf 2,00			m 1,92	
mf 1,98			m 1,81	
m 1,91	m 1,91	f 1,82		
mF 1,81	mF 1,81			
f 1,77				
f 1,73				
f 1,69				
tf 1,62			m 1,61	m 1,61
F 1,57	F 1,57	f 1,57	mF 1,57	
f 1,51				
f 1,38		F 1,43	mf 1,43	
f 1,33		(fer $\alpha$ )	mf 1,38	m 1,38
f 1,25			m 1,24	m 1,24
mF 1,22	mF 1,22	f 1,22	m 1,22	
f 1,21				
f 1,17				
m 1,16	mF 1,16	TF 1,16	TF 1,16	
		(fer $\alpha$ )	(fer $\alpha$ + $\chi$ )	

### Interprétation de l'évolution thermique du carbure hexagonal. —

L'évolution thermique, sous vide, du carbure hexagonal fait apparaître cette même succession :



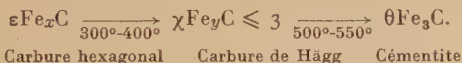
Un chauffage à 400°, à l'analyse magnétique (fig. 12), montre qu'il s'est formé du carbure de Hägg ( $\theta_c = 250^\circ$ ), ce qui se traduit, aux rayons X, par l'apparition de raies floues correspondant aux raies les plus fortes du carbure de Hägg (tableau V). Un chauffage à 700° provoque la transformation en cémentite ( $\theta_c = 215^\circ$ ). L'analyse aux rayons X montre que cette cémentite est bien cristallisée et est absolument identique à une cémentite préparée par action de  $\text{CO} + \text{H}_2$  à 550° sur du fer réduit.

Nous avons identifié le produit intermédiaire apparaissant lors de la décomposition du carbure hexagonal comme étant du carbure de

Hägg  $\chi$   $\text{Fe}_y\text{C}$  identique à celui qui se forme pendant la synthèse d'hydrocarbures sur des catalyseurs au fer <sup>(36)</sup> ou qui a été obtenu synthétiquement par action de CO sur du fer ou des oxydes de fer <sup>(51)</sup> ou qu'on a observé lors du revenu d'aciers trempés <sup>(40)</sup> <sup>(41)</sup>. Cette identification est basée sur les points suivants :

- 1° Le point de Curie observé, 250°, est celui du carbure de Hägg.
- 2° Les raies de diffraction X, quoique larges et floues, sont les raies les plus fortes du carbure de Hägg, obtenu par carburation à 190°.
- 3° Les domaines de stabilité observés coïncident.
- 4° Les produits de transformation à haute température sont identiques.

Nous pensons donc, comme Oketani et Nagakura, Cohn, Hofer et Peebles, Apaev, Pomey, etc., que la décomposition du carbure hexagonal se produit suivant le processus suivant :



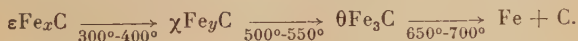
Toutefois, comme la structure cristalline du carbure de Hägg n'est pas encore élucidée, il n'est pas possible d'émettre d'hypothèses pour expliquer comment se produit cette transition.

**Conclusions.** — Cette étude par diffraction X et analyse thermomagnétique confirme l'existence d'un carbure de fer hexagonal et apporte des précisions sur sa préparation et ses propriétés.

L'électrolyse sur cathode de mercure permet d'obtenir du fer très divisé qui peut être carburé à 170°. Cette carburation donne naissance à du carbure hexagonal de fer de paramètres cristallins :

$$\begin{aligned} a &= 2,757 \text{ kX} \\ c &= 4,346 \text{ kX} \\ c/a &= 1,576. \end{aligned}$$

Ce carbure est ferromagnétique mais il se décompose avant d'atteindre son point de Curie. Cette décomposition peut être schématisée ainsi :



### C. — Influence de substituants sur le carbure hexagonal de fer.

L'étude du carbure de fer hexagonal ne peut être approfondie du fait de l'instabilité de ce carbure. Or, les deux autres carbures de fer, la cémentite et le carbure de Hägg, ont pu être stabilisés par substitu-



tion du fer par un métal (manganèse, molybdène) ou par la présence d'un métalloïde autre que le carbone (soufre).

Cette stabilisation du carbure hexagonal, si elle était possible, permettrait :

— de le préparer à température plus élevée ; il serait obtenu dans un état de cristallisation plus avancé, ce qui améliorerait les déterminations structurales ;

— d'abaisser son point de Curie ;

— de pouvoir le chauffer à température plus haute et d'assister ainsi réellement au passage du point de Curie.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas possible, *a priori*, de déterminer quels sont les éléments susceptibles de stabiliser le carbure hexagonal de fer. Nous avons pensé au manganèse qui stabilise la cémentite et le carbure de Hägg, au chrome voisin du manganèse, puis au nickel et au molybdène qui donnent, l'un et l'autre, un carbure hexagonal compact  $\text{Ni}_3\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Nous exposerons successivement ce que nous avons observé lors de la substitution du fer par le manganèse, le chrome, le nickel, le molybdène et les conclusions que nous pouvons en tirer.

**I. Essai de substitution par le manganèse.** — La carburation à 180°-200° d'échantillons de ferromanganèses ou de cémentites substituées au manganèse ne permet pas d'obtenir le carbure hexagonal, quel que soit le gaz carburant utilisé :  $\text{CO} + \text{H}_2$  ou hydrocarbures. Les échantillons, formés à haute température, présentent de gros grains et ne réagissent plus à basse température. Le problème qui se pose est donc de préparer des ferromanganèses très divisés. Nous avons obtenu des ferromanganèses très divisés par électrolyse sur cathode de mercure.

**A) Préparation des ferromanganèses très divisés et leur carburation.**

— La décharge simultanée des ions de fer et de manganèse sur une cathode de mercure permet d'obtenir un « amalgame » mixte des deux métaux. Après élimination du mercure sous courant d'hydrogène, il reste un résidu qui présente les mêmes propriétés qu'un ferromanganèse obtenu soit par réduction des solutions solides d'oxydes, soit par diffusion de manganèse électrolytique dans du fer réduit, mais qui est microcristallin et doué d'une forte réactivité.

Les conditions de l'électrolyse sont semblables à celles décrites dans le cas du fer pur. Le bain électrolytique est une solution de sel ferreux et manganeux. La solution électrolysée jusqu'à épuisement donne naissance à un amalgame dont la composition correspond à celle de la solution. Toutefois, ceci n'est valable que jusqu'à des teneurs en manganèse de 10 p. 100. Au-delà, la composition de l'amalgame diffère parfois de celle de la solution.

B) Analyse du carbure hexagonal de fer substitué au manganèse. — Le carbure hexagonal substitué est obtenu par carburation pendant 200 heures à l'aide de  $\text{CO} + \text{H}_2$  à  $180^\circ$  de ferromanganèses très divisés contenant jusqu'à 10 p. 100 de manganèse.

L'analyse thermomagnétique révèle la présence d'une phase carburée, ferromagnétique, différente de la cémentite et du carbure de Hägg. Un chauffage à  $400^\circ$  provoque la décomposition de cette phase en

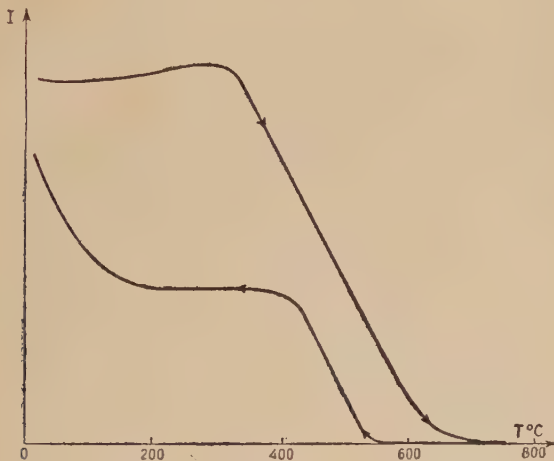


Fig. 15. — Analyse thermomagnétique du produit de carburation d'un ferromanganèse à  $180^\circ$ .

carbure de Hägg et fait apparaître au cours du refroidissement le point de Curie de ce carbure à  $250^\circ$  ; le point de Curie du carbure de Hägg n'est pas modifié par la présence de manganèse. Si le chauffage se poursuit jusqu'à  $750^\circ$ , la courbe présente au refroidissement le point de Curie abaissé d'une cémentite substituée.

Le manganèse ne permet pas de stabiliser le carbure hexagonal et ne facilite pas son étude. Bien plus, il la complique. En effet, l'analyse aux rayons X est rendue plus difficile. Le manganèse maintient la phase  $\gamma$  du fer et la raie la plus intense du carbure hexagonal (raie 10.1) se trouve masquée par la raie 111 du ferromanganèse sous forme  $\gamma$ , alors que la raie 110 du fer ou du ferromanganèse sous forme  $\alpha$  n'est pas gênante et même, sur un cliché Debye-Scherrer, elle est nettement séparée de la raie 10.1 du carbure hexagonal, bien que les raies soient larges.

L'analyse thermomagnétique est, elle aussi, compliquée par la présence du manganèse. La chute d'aimantation due à la décomposition

du carbure hexagonal se poursuit, sans transition, par la chute d'aimantation due à la recalescence, abaissée par la présence du manganèse.

C) **Évolution thermique du carbure hexagonal de fer substitué au manganèse.** — A  $400^{\circ}$ , le carbure hexagonal est complètement décomposé : il donne un carbure de Hägg substitué au manganèse. Il faut, en effet, atteindre  $650^{\circ}$  pour décomposer ce carbure de Hägg. Le produit final de l'évolution thermique est une cémentite substituée.

D) **Conclusions.** — Contrairement à la cémentite et au carbure de Hägg, le carbure hexagonal de fer n'est pas stabilisé par la substitution de fer par le manganèse.

II. **Le carbure hexagonal de fer substitué au chrome.** — Apaev <sup>(52)</sup> signale, dans une étude sur les revenus de martensite, qu'il est possible, à partir d'aciers à fortes teneurs en chrome, de maintenir le carbure hexagonal jusqu'à  $425^{\circ}$ . Les courbes d'analyses thermomagnétiques ainsi obtenues sont réversibles dans ce domaine de température et permettent de déterminer le point de Curie du carbure hexagonal.

Cette substitution par le chrome semble intéressante car elle ne présente pas les inconvénients de la substitution par le manganèse : maintien de la phase  $\gamma$  du fer et abaissement de la recalescence. C'est pourquoi, nous avons cherché à mettre en évidence l'influence du chrome sur le carbure hexagonal.

A) **Préparation.** — Le problème est, comme pour les ferromanganèses, d'obtenir un ferrochrome très divisé qui puisse être carburé à  $170^{\circ}$ .

L'électrolyse simultanée sur cathode de mercure ne donne pas de résultats car les conditions de dépôt électrolytique du fer et du chrome sont trop différentes.

Le chrome, pour se déposer, nécessite de fortes densités de courant, de l'ordre de  $25 \text{ A/dm}^2$  ; le sel ferreux en solution s'oxyde et il y a hydrolyse du sel ferrique. Il faut préparer les « amalgames » de fer et de chrome séparément. L'amalgame de chrome est obtenu par électrolyse du chlorure chromique ou du chromate de sodium à  $40\text{-}50^{\circ}\text{C}$  sous  $25 \text{ A/dm}^2$ . L'amalgame de fer est mélangé à l'amalgame de chrome. Le mercure est éliminé comme il est dit précédemment. Mais le résidu obtenu n'est pas homogène.

L'analyse chimique ne permet pas de différencier le chrome à l'état libre du chrome engagé dans le ferrochrome. L'analyse aux rayons X ne permet pas non plus d'évaluer le pourcentage de chrome engagé

---

(52) B. A. APAEV, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1956, **107**, 5685.

dans le fer. L'alliage préparé à cette température donne des raies de diffraction larges et les paramètres du fer et du chrome sont voisins.

L'analyse thermomagnétique montre un point de Curie de l'alliage qui s'est élevé à  $800^{\circ}$ , ce qui semblerait prouver la présence de 3 à 4 p. 100 de chrome, à moins qu'une homogénéisation ne se soit produite pendant le chauffage à l'analyse magnétique.

B) **Carburation et analyse.** — La carburation de ces échantillons à  $170^{\circ}$  donne des résultats identiques à ceux obtenus avec le fer seul. Il semble que le carbure hexagonal de fer ne soit pas sensible à de faibles substitutions par le chrome <sup>(42)</sup>.

C) **Conclusions.** — L'étude de l'influence du chrome reste subordonnée à la mise au point d'une méthode de préparation de ferrochromes très divisés riches en chrome. Cette méthode, nous ne l'avons pas trouvée.

III. **Le carbure hexagonal de fer substitué au nickel.** — Le nickel forme un carbure  $\text{Ni}_3\text{C}$  hexagonal compact et de paramètres voisins du carbure hexagonal de fer ; il apparaît, par carburation, dans des conditions de température voisines de celles qui conduisent à la formation du carbure hexagonal de fer. Il est paramagnétique.

Nous avons cherché à préparer des solutions solides totales  $\epsilon\text{Fe}_x\text{C} - \text{Ni}_3\text{C}$ . La méthode par électrolyse sur cathode de mercure permet d'obtenir très facilement des ferro-nickels finement divisés et donne des pro-

duits homogènes, car le fer et le nickel se déposent dans des conditions identiques. Les amalgames sont, d'ailleurs, beaucoup moins oxydables. L'analyse thermomagnétique (fig. 16) permet de vérifier facilement qu'une seule phase existe après élimination du mercure.

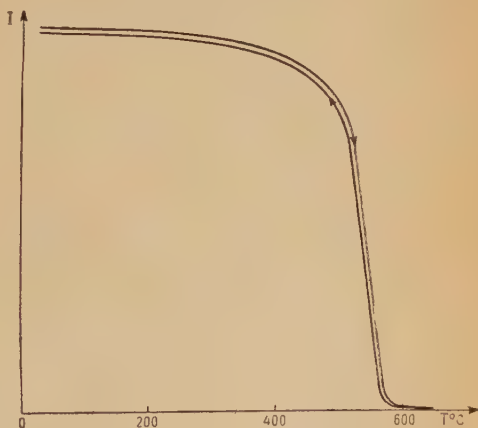


Fig. 16. — Analyse thermomagnétique d'un ferro-nickel contenant 50 p. 100 de nickel obtenu par électrolyse sur cathode de mercure.

On ne constate aucun changement des propriétés physicochimiques du carbure hexagonal pour des teneurs en nickel inférieures à 10 p. 100. Pour des teneurs supérieures à 10 p. 100, les ferronickels sont moins divisés et ne réagissent plus à 170°.

Si la température de carburation augmente, le carbure de Hägg apparaît, même pour de fortes teneurs en nickel : 50 p. 100.

Des additions relativement notables de nickel n'ont donc pas modifié les propriétés du carbure hexagonal.

#### IV. Le carbure hexagonal de fer substitué au molybdène. —

De faibles teneurs en molybdène sont suffisantes, on le sait, pour stabiliser la cémentite <sup>(19)</sup> : nous avons cherché à étudier l'influence de ce métal sur le carbure hexagonal.

Les ferromolybdènes ont été préparés par la méthode générale d'électrolyse sur cathode de mercure. Le bain d'électrolyse est une solution de chlorure ferreux et d'oxychlorure de molybdène. Pour de faibles teneurs en molybdène, aucune modification n'apparaît dans les propriétés du carbure hexagonal. Pour de plus fortes teneurs, le carbure hexagonal ne se forme plus, les échantillons ne se carburant plus vers 170°.

Les propriétés magnétiques n'ont pas été modifiées. Cependant, le molybdène est bien substitué : les paramètres du carbure hexagonal ont augmenté de façon appréciable, car le rayon atomique du molybdène (1,37 Å) est nettement supérieur à celui du fer (1,24 Å). Par exemple, à partir d'un bain d'électrolyse contenant 10 p. 100 de molybdène, on obtient un ferromolybdène qui, carburé à 170°, conduit à du carbure hexagonal de paramètres :

$$a = 2,78 \text{ kX}$$

$$\text{et } c = 4,38 \text{ kX.}$$

Le molybdène ne permet pas de stabiliser le carbure  $\text{Fe}_x\text{C}$ .

**Conclusions.** — Si l'on compare les résultats obtenus au cours de l'étude du carbure hexagonal et ceux concernant les autres carbures de fer, la cémentite et le carbure de Hägg, on constate que le carbure hexagonal est absolument insensible aux teneurs en manganèse, chrome, nickel, molybdène de l'ordre de 5 à 10 p. 100. A quoi peut être dû ce comportement différent ?

Dans la cémentite, les distances entre atomes de fer varient entre 2,49 Å et 2,68 Å ; dans le carbure hexagonal, les distances sont comprises entre 2,70 Å et 2,76 Å. En ce qui concerne le carbure de Hägg, la structure cristalline n'étant pas élucidée, seules les distances réticulaires peuvent nous donner une indication sur les distances entre les atomes. En effet, si l'on compare les raies les plus fortes des 3 carbures de fer :



Cémentite		Carbure de Hägg		Carbure hexagonal	
mF	2,06	TF	2,07	TF	2,09
mF	2,02	TF	2,04		
TF	2,00				

on observe une augmentation des distances entre plans qui contribuent le plus à la diffraction des rayons X, c'est-à-dire les plans de plus grande densité réticulaire et pour lesquels le facteur de multiplicité dans la maille est le plus grand. Ce relâchement des plans s'accompagne inévitablement d'un accroissement des distances entre atomes de fer et se traduit par une stabilité d'autant plus faible que les distances interatomiques deviennent plus grandes. Pour s'opposer à cette grande distance entre atomes de fer, source d'instabilité, on peut penser à remplacer des atomes de fer par des atomes plus gros : manganèse, chrome, molybdène. Le manganèse et le chrome ne sont pas assez gros pour obtenir ce résultat ; quant au molybdène, de rayon atomique 1,37 Å, il semble que sa présence déforme fortement le réseau comme le montre la variation des paramètres du carbure hexagonal.

Il semble que les stabilisants de la cémentite et du carbure de Hägg n'aient pas le même effet sur le carbure hexagonal. On peut se demander si le carbure hexagonal ne serait pas profondément différent des autres carbures de fer qui sont des semi-métalliques et si des analogies ne seraient pas à rechercher vers des composés telles l'austénite et surtout la martensite, phase à partir de laquelle il se forme lors de revenu à basse température.

## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Notre étude de l'influence du manganèse sur les propriétés des trois carbures de fer montre que :

1° Le manganèse se substitue largement au fer de la cémentite et a une puissante action stabilisante. Cette substitution du manganèse au fer ne provoque que de très faibles modifications structurales, mais affecte fortement les propriétés magnétiques.

2° Le manganèse stabilise aussi le carbure de Hägg mais la substitution ne s'accompagne pas de changements notables des autres propriétés physicochimiques du carbure de Hägg.

3° La limite de substitution du manganèse dans la cémentite tend à prouver que le carbure «  $Mn_3C$  » orthorhombique n'existe pas. S'il existait, ces deux composés étant, paraît-il, isotopes, la substitution

du manganèse au fer devrait être totale. Le carbure qui apparaît dans ce domaine de composition est, en fait, le carbure «  $\text{Mn}_5\text{C}_2$  » monoclinique.

4° Le manganèse ne stabilise pas le carbure hexagonal de fer. Toutefois, une méthode de préparation synthétique de ce carbure a été mise au point. Elle a permis d'étudier le carbure hexagonal de fer pur puis le carbure hexagonal de fer substitué au chrome, nickel, molybdène. Ces divers substituants n'ont pas stabilisé le carbure hexagonal. Celui-ci apparaît avoir un comportement très différent des deux autres carbures de fer et se rapprocher plus d'un composé d'insertion que d'un semi-métallique.

## Unités de mesure et Contrôle des instruments de mesure.

(DÉCRET N° 61-501 DU 3 MAI 1961 (1))

### LE PREMIER MINISTRE,

Sur le rapport du ministre de l'industrie, du ministre d'État chargé des affaires algériennes, du ministre d'État chargé du Sahara, des départements et territoires d'outre-mer, du garde des sceaux, ministre de la justice, et du ministre de l'éducation nationale,  
Vu la Constitution, et notamment son article 37 ;  
Vu la loi du 4 juillet 1837, modifiée par la loi du 15 juillet 1944, relative au système métrique et à la vérification des poids et

mesures ;

Vu la loi du 2 avril 1919 sur les unités de mesure, modifiée par celle du 14 janvier 1948 ;

Vu l'article R. 25 du code pénal ;

Le Conseil d'État entendu,

### DÉCRÈTE :

Article premier. — Le système de mesures obligatoire en France est, sous réserve des dispositions du troisième alinéa ci-dessous, le *système métrique décimal à six unités de base* appelé, par la conférence générale des poids et mesures, **système international S. I.**,

Il comporte les **unités de base** dénommées et définies à l'article 2 et les **unités**, dites **secondaires**, dénommées et définies à l'article 3.  
Est autorisé l'emploi d'**unités hors système** dénommées et définies à l'article 4.

Les unités dénommées et définies dans les articles susmentionnés sont les *seules unités légales*.

(1) *Journal officiel de la République française* du 20 mai 1961 (Lois et Décrets, Ministère de l'Industrie, p. 4584-4593).

Art. 2. — Les UNITÉS DE BASE sont :

Le **MÈTRE**, unité de longueur.

Le **KILOGRAMME**, unité de masse.

La **SECONDE**, unité de temps.

L' **AMPÈRE**, unité d'intensité de courant électrique.

Le **DEGRÉ KELVIN**, unité de température.

La **CANDELA**, unité d'intensité lumineuse.

Le **MÈTRE** est la longueur égale à 1 650 763,73 longueurs d'onde, dans le vide, de la radiation correspondant à la transition entre les niveaux  $2p_{10}$  et  $5d_5$  de l'atome de krypton 86.

Le **KILOGRAMME** est la masse du prototype en platine iridié, sanctionné par la conférence générale des poids et mesures en 1889 et déposé au pavillon de Breteuil, à Sèvres.

La **SECONDE** de temps est la fraction  $1/31\,556\,925,974\,7$  de l'année tropique pour 1900 janvier zéro à 12 heures de temps des éphémérides.

L' **AMPÈRE** est l'intensité d'un courant électrique constant qui, maintenu dans deux conducteurs parallèles, rectilignes, de longueur infinie, de section circulaire négligeable et placés à une distance de 1 mètre l'un de l'autre dans le vide, produit, entre ces conducteurs, une force de  $2 \times 10^{-7}$  newton par mètre de longueur, le newton étant l'unité de force définie à l'article 3.

Le **DEGRÉ KELVIN** est le degré de l'échelle thermodynamique des températures absolues dans laquelle la température du point triple de l'eau est 273,16 degrés. On peut employer l'échelle Celsius, dont le degré est égal au degré Kelvin et dont le zéro correspond à 273,15 degrés de l'échelle thermodynamique Kelvin ci-dessus définie.

La **CANDELA** est l'intensité lumineuse, dans une direction déterminée, d'une ouverture perpendiculaire à cette direction, ayant une aire de  $1/60$  de centimètre carré et rayonnant comme un radiateur intégral (corps noir) à la température de solidification du platine.

\* \*

*L'article 3 donne les définitions des UNITÉS SECONDAIRES et l'article 4 celles des UNITÉS HORS SYSTÈME présentées synoptiquement dans le tableau ci-après.*

Art. 5. — La division décimale des unités est seule admise, sous réserve, toutefois, des dispositions de l'article 4 qui, outre la division décimale, prévoient d'autres divisions pour les unités d'angle et pour les unités de temps.

Pour les masses marquées, les mesures de capacité et la graduation de tout instrument de mesure, chaque unité et chaque multiple ou sous-multiple décimal ne peuvent avoir que leur double ou leur moitié.

Art. 6. — La dénomination des multiples et sous-multiples des unités de mesure, ainsi que les symboles qui représentent les unités, leurs multiples et sous-multiples, sont fixés dans le tableau général des unités de mesure légales annexé au présent décret.

Les unités de mesure, leurs multiples et sous-multiples ne peuvent être désignés que par leurs noms ou leurs symboles tels qu'ils sont déterminés dans le présent décret et son tableau annexe ci-dessus visé.

Art. 7. — Les étalons nationaux établis pour représenter les unités légales et mentionnés au tableau annexé au présent décret sont déposés au Conservatoire national des arts et métiers.

Art. 8. — Sous réserve des dérogations prévues au présent article et à l'article 13, les unités légales sont seules admises pour la mesure des grandeurs mentionnées au présent décret.

Il est interdit, sous réserve des nécessités du commerce international, d'employer, pour la mesure de ces grandeurs, des unités de mesure autres que ces unités :

1<sup>o</sup> Dans les transactions commerciales, la détermination de salaires ou de prix de prestations de services, la répartition de produits ou de marchandises, les expertises judiciaires et les opérations fiscales ;

2<sup>o</sup> Dans les registres de commerce, ainsi que sur les affiches, annonces, factures et bordereaux ;

3<sup>o</sup> Dans les normes, plans, nomenclatures ou catalogues ;

4<sup>o</sup> Sur des marchandises, emballages ou réipients ;

5<sup>o</sup> Dans les actes des officiers publics et ministériels ou dans les actes sous seing privé et, lorsqu'elles sont produites en justice, dans les autres écritures privées, sous réserve que ces actes ou écritures n'aient pas été établis ou rédigés à l'étranger ou exclusivement par des étrangers.

Toutefois, dans les cas prévus aux 3<sup>o</sup> et 4<sup>o</sup> ci-dessus, les inscriptions en mesures étrangères sont tolérées à condition qu'elles soient accompagnées de l'indication des mesures légales françaises correspondantes. Dans le cas prévu au 4<sup>o</sup>, les caractères de ces dernières indications seront de dimensions au moins égales à celles des indications en mesures étrangères.

Les dispositions du présent article ne mettent pas obstacle à l'impression et à l'emploi de tables de concordance entre les unités autorisées et les autres unités françaises ou étrangères.

Art. 9. — L'interdiction d'emploi d'unités de mesure différentes des unités légales est applicable aux textes ou contrats administratifs établis par des autorités françaises et aux publications officielles. Il est procédé, à la demande du ministre de l'industrie, à la recti-



cation des textes et contrats où ont été employées d'autres mesures que celles autorisées par le présent décret. Cette rectification peut, au cas où elle n'est pas opérée par l'autorité qui a établi le texte ou le contrat, être faite d'office par le ministre dont elle relève ou qui exerce sur elle la tutelle.

Art. 10. — Pour les grands-mesureurs mentionnés au tableau annexé au présent décret, les unités de mesure qui y sont définies sont les unités enseignées et utilisées dans les établissements scolaires.

Art. 11. — *Sont assujettis au contrôle de l'État les instruments qui mesurent les grandeurs dont les unités sont définies aux articles 2, 3 et 4 du présent décret et qui, de plus, appartiennent à une catégorie réglementée par un décret en Conseil d'État, pris sur le rapport du ministre de l'industrie.*

Ce décret définit les caractéristiques des instruments de la catégorie, fixe les conditions d'exactitude auxquelles doivent satisfaire les instruments en service et détermine les règles particulières propres au contrôle de certains instruments.

Art. 12. — Il est interdit à toute personne publique ou privée :

1<sup>o</sup> De mettre en vente, livrer, commander, mettre en service, employer ou introduire en France des instruments de mesure qui ne sont pas conformes aux textes réglementaires et qui, notamment, comportent des inscriptions ou graduations autres que celles résultant de l'emploi des unités légales.

2<sup>o</sup> De détenir de tels instruments dans des magasins, boutiques, ateliers, établissements industriels ou commerciaux, sur la voie publique ou dans les chantiers, ports, gares, aéroports, halles, foires ou marchés.

Les interdictions édictées au présent article ne s'appliquent pas aux objets présentant un caractère historique ou artistique ou destinés à des fins scientifiques.

Art. 13. — Des arrêtés du ministre de l'industrie, pris après avis ou sur proposition des autres ministres intéressés, pourront autoriser, quand un intérêt public le rendra nécessaire, des dérogations aux dispositions des articles 8, 9 et 12. Ces arrêtés seront pris après avis de la commission technique de mesure.

Art. 14. — Les infractions aux dispositions des articles 5, 6, 8, 10 et 12 du présent décret et à celles des textes pris pour son application seront punies d'une amende de 40 à 60 NF.

L'emploi d'instruments de mesure autres que ceux légalement établis peut être en outre puni d'un emprisonnement de un à cinq jours.

Seront saisis et confisqués les instruments de mesure non conformes aux textes réglementaires.

Art. 15. — Les unités légales de mesure sont définies par décret en Conseil d'État, après avis de la commission technique des instruments de mesure, du bureau national scientifique et permanent des poids et mesures et de l'Académie des Sciences.

Art. 16. — Sont abrogés les lois du 1<sup>er</sup> août 1793, 18 germinal an III, 19 frimaire an VIII, les articles 2 à 6 de la loi du 4 juillet 1837 modifiée par celle du 15 juillet 1944, les lois du 11 juillet 1903, 22 juin 1909, les articles premier, 2, 3, 5 et 7 de la loi du 2 avril 1919 modifiée par celle du 14 janvier 1948 et le décret du 28 février 1948 relatifs aux unités de mesure et à la vérification des poids et mesures.

Dans tous les textes législatifs ou réglementaires en vigueur, les références aux unités de mesure définies par la loi du 2 avril 1919 ou en application de cette loi sont remplacées par des références aux unités de mesure prévues et définies par le présent décret et les textes subséquents.

Art. 17. — Le présent décret est applicable dans les départements algériens, dans ceux des Oasis et de la Saoura, dans les départements de la Guadeloupe, de la Guyane, de la Martinique et de la Réunion.

Il est applicable dans les territoires d'outre-mer.

Art. 18. — **Le présent décret entrera en vigueur le 1<sup>er</sup> janvier 1962.**

Art. 19. — Le ministre de l'industrie, le ministre d'État chargé des affaires algériennes, le ministre d'État, le garde des sceaux, ministre de la justice, et le ministre de l'éducation nationale sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal officiel de la République française*.

Fait à Paris, le 3 mai 1961.

Par le Premier ministre :

*Le Ministre de l'Industrie,*  
Jean-Marcel JEANNERET.

*Le Ministre d'État chargé des Affaires algériennes,*  
Louis JOXE.

Michel DEBRÉ.

*Le Ministre d'État,*  
Robert LECOURT.

*Le Garde des Sceaux, Ministre de la Justice,*  
Edmond MICHELET.

*Le Ministre de l'Éducation nationale,*  
Lucien PAYE.

# UNITÉS DE MESURES LÉGALES

(TABLEAU GÉNÉRAL ANNEXÉ AU DÉCRET N° 61-501 DU 3 MAI 1961).

Le système de mesures légal est le *système métrique* à six unités de base appelé, par la Conférence générale des poids et mesures, **Système international d'unités SI**.

**Note 1.** — UNITÉS DE BASE. — Les unités de base du système légal sont : le mètre, le kilogramme (masse), la seconde, l'ampère, le degré Kelvin et la candela.

**Note 2.** — FORMATION DES MULTIPLES ET SOUS-MULTIPLES DÉCIMAUX DE L'UNITÉ. — Cette formation résulte du tableau suivant :

## Multiples.

FACTEUR par lequel est multipliée l'unité	PRÉFIXE à mettre avant le nom de l'unité	SYMBOLE à mettre avant celui de l'unité
$10^{12}$ soit 1 000 000 000 000	téra	T
$10^9$ soit 1 000 000 000	giga	G
$10^6$ soit 1 000 000	méga	M
$10^3$ soit 1 000	kilo	k
$10^2$ soit 100	hecto	h
$10^1$ soit 10	déca	da

## Sous-multiples.

FACTEUR par lequel est multipliée l'unité	PRÉFIXE à mettre avant le nom de l'unité	SYMBOLE à mettre avant celui de l'unité
$10^{-1}$ soit 0,1	déci	d
$10^{-2}$ soit 0,01	centi	c
$10^{-3}$ soit 0,001	milli	m
$10^{-6}$ soit 0,000 001	micro	$\mu$
$10^{-9}$ soit 0,000 000 001	nano	n
$10^{-12}$ soit 0,000 000 000 001	pico	p

**Note 3.** — CONVENTIONS

A. — *Numération des très grands nombres* : Pour énoncer les puissances de 10, à partir de  $10^{12}$ , on applique la règle exprimée par la formule :

$10^{6N} = (N)$  illion. Exemples :  $10^{12} =$  billion,  $10^{18} =$  trillion,  $10^{24} =$  quadrillion,  $10^{30} =$  quintillion,  $10^{36} =$  sextillion, etc.

B. — *Noms des unités* : Les noms des unités, même constitués par des noms de savants, sont grammaticalement des noms communs, leur initiale est une lettre minuscule et ils prennent un s au pluriel.

C. — *Symboles* : Lorsque le symbole du multiple ou du sous-multiple d'une unité comporte un exposant, celui-ci ne se rapporte pas seulement à la partie du symbole qui désigne l'unité mais à l'ensemble du symbole.

Par exemple,  $\text{dam}^2$  signifie  $[\text{dam}]^2$ , aire du carré ayant un décamètre de côté, soit 100 mètres carrés ;  $\text{dam}^2$  ne signifie pas  $\text{da}[\text{m}^2]$ , ce qui correspondrait à 10 mètres carrés.

Les symboles ne prennent pas la marque du pluriel.

GRANDEUR	UNITÉS DU SYSTÈME SI			MULTIPLÉS ET SOUS-MULTIPLÉS DÉCIMAUX CGS (1) ou ayant une dénomination particulière			UNITÉS HORS SYSTÈME		
	DÉNOMINATION	SYMBOLE	DÉFINITION	Dénomination	Symbole	Valeur en SI	DÉNOMINATION	SYMBOLE	VALEUR en SI
Longueur	MÈTRE	m	Longueur égale à 1 650 763,73 longueurs d'onde, dans le vide, de la radiation correspondant à la transition entre les niveaux $2p_{10}$ et $5d_5$ de l'atome de krypton 86.	CENTIMÈTRE	cm	$10^{-2}$	mille		1852
				micron	$\mu$	$10^{-6}$			

### I. — Unités géométriques

La mise en pratique de la définition du **MÈTRE** en longueurs d'onde se fera dans les conditions fixées par le Comité international des poids et mesures et la Conférence générale des poids et mesures.

L'*ancien étalon national* du mètre, constitué par la copie n° 8 du prototype international en platine iridié, sanctionné par la Conférence générale des poids et mesures en 1889, sera conservé dans les conditions fixées à l'article 7 du décret.

**mille.** — Le mille correspond à la distance moyenne de deux points de la surface de la terre qui ont même longitude et dont les latitudes diffèrent d'un angle de 1 minute.

Sa valeur est fixée conventionnellement à 1 852 mètres.

Son emploi est autorisé seulement en navigation (maritime ou aérienne).

Aire ou superficie	mètre carré	m <sup>2</sup>	Aire d'un carré ayant 1 mètre de côté.	ARE	a	$10^2$			
				centimètre carré	cm <sup>2</sup>	$10^{-4}$			



ARE. — L'are est employé pour mesurer les surfaces agraires.

<i>Volume</i>	<b>mètre cube</b>	m <sup>3</sup> Volume d'un cube ayant 1 mètre de côté.	<b>LITRE</b> <b>STÈRE</b> <b>centimètre</b> <b>cube</b>	1 st cm <sup>3</sup>	10 <sup>-3</sup> 1 10 <sup>-6</sup>	
---------------	-------------------	--	--	----------------------------	---	--

STÈRE. — Le stère est employé pour mesurer le volume du bois de chauffage empilé.

<i>Angle plan</i>	<b>radian</b>	rd (*)	Angle qui, ayant son sommet au centre d'un cercle, intercepte, sur la circonférence de ce cercle, un arc d'une longueur égale à celle du rayon du cercle.	<b>tour</b> <b>grade</b> <b>degré</b> <b>minute</b> <b>seconde</b>	tr gr ° ' "	$\frac{2}{\pi}$ $\pi/200$ $\pi/180$ $\pi/10\ 800$ $\pi/648\ 000$
-------------------	---------------	-----------	---	--	-------------------------	--

(\*) On peut aussi employer le symbole rad pour radian.

En astronomie et en navigation il peut être fait usage de l'heure d'angle qui vaut ( $2\pi : 24$ ) radian, soit 15 degrés.

<i>Angle solide</i>	<b>stéradian</b>	sr	Angle solide qui, ayant son sommet au centre d'une sphère, découpe, sur la surface de cette sphère, une aire équivalente à celle d'un carré dont le côté est égal au rayon de la sphère.			
---------------------	------------------	----	--	--	--	--

(1) Les unités du système CGS sont écrites en italique.

GRANDEUR	UNITÉS DU SYSTÈME SI		MULTIPLÉS ET SOUS-MULTIPLÉS DÉCIMAUX CGS (1) ou ayant une dénomination particulière			UNITÉS HORS SYSTÈME		
	DÉNOMINATION	SYMBÔLE	DÉFINITION	Dénomination	Symbole en SI Valeur en SI	DÉNOMINATION	SYMBÔLE	VALEUR en SI

## II. — Unités de masse

Masse du prototype en platine iridié qui a été sanctionné par la Conférence générale des poids et mesures tenue à Paris en 1889 et qui est déposé au pavillon de Breteuil, à Sèvres.

### KILO-GRAMME

Masse

TONNE	t	10 <sup>3</sup>	carat
gramme	g	10 <sup>-3</sup>	métrique
			2.10 <sup>-4</sup>

Étalon. — Pour la France, l'étalon du **KILOGRAMME** est la copie n° 35 du kilogramme prototype international. **QUINTAL**. — La masse de 100 kilogrammes peut être appelée quintal (symbole q).

Carat métrique. — Le carat métrique est employé dans le commerce des diamants, perles fines et pierres précieuses.

Masse volumique	kilogramme par mètre cube	kg/m <sup>3</sup>	Masse volumique d'un corps dont la masse est 1 kilogramme et le volume 1 mètre cube.	gramme par centimètre cube	g/cm <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>
-----------------	---------------------------	-------------------	--	----------------------------	-------------------	-----------------

Densité (*Densité relative*). — Il n'y a pas d'unité de densité étant donné que la densité d'un corps homogène est le rapport, exprimé en nombre décimal, de la masse volumique de ce corps à la masse volumique d'un corps de référence, dans des conditions qui doivent être spécifiées pour les deux corps.

En général, les corps de référence sont : l'eau, pour les solides et les liquides, et l'air pour les gaz.  
 Il est interdit d'exprimer la densité d'un corps autrement que par le nombre décimal défini ci-dessus.

Titre alcoométrique	degré alcoométrique centésimal	°GL	Degré de l'échelle centésimale de Gay-Lussac dans laquelle le titre alcoométrique de l'eau pure est 0 et celui de l'alcool absolu 100.			

Le titre *alcoométrique* d'un mélange d'eau et d'alcool est le rapport entre le volume d'alcool absolu, à la température de 15 degrés Celsius, contenu dans ce mélange et le volume total de celui-ci à la température de 15 degrés Celsius.  
 La graduation des alcoomètres a pour base le tableau des densités des mélanges d'alcool absolu et d'eau pure dressé par le Bureau national scientifique et permanent des poids et mesures.  
 Pour le **degré alcoométrique centésimal** on peut employer le symbole ° quand il n'y a aucun risque de confusion avec le degré d'angle ou le degré de température.  
 L'emploi d'une autre unité de titre alcoométrique, notamment du degré Baumé ou Cartier, est interdit.

### III. — Unités de temps

Temps	SECONDE	s	Fraction 1/31 556 925,974 7 de l'année tropique pour 1900 janvier zéro, à 12 heures de temps des éphémérides.			
			seconde	s	1	minute heure jour
						60 3 600 86 400

On peut aussi employer les symboles min pour minute et d pour jour.  
 Pour la minute, le symbole m peut être employé lorsqu'il ne saurait y avoir d'ambiguïté, par exemple lorsque le temps exprimé comprend non seulement des minutes mais aussi des heures ou des secondes.

Fréquence	hertz	Hz	Fréquence d'un phénomène périodique dont la période est 1 seconde.			

Dans les télécommunications le **hertz** est parfois appelé « cycle par seconde ».

(1) Les unités du système CGS sont écrites en italique.

GRANDEUR	UNITÉS DU SYSTÈME SI		MULTIPLÉS ET SOUS-MULTIPLÉS DÉCIMAUX CGS (1) ou ayant une dénomination particulière			UNITÉS HORS SYSTÈME		
	DÉNOMINATION	SYMBOLE	DÉFINITION	Dénomination	Symbole	Valeur en SI	DÉNOMINATION	SYMBOLE
Vitesse	mètre par seconde	m/s	Vitesse d'un mobile qui, animé d'un mouvement uniforme, parcourt une distance d'un mètre en une seconde.	centimètre par seconde	cm/s	10 <sup>-2</sup>	nœud	
								1 852 3 600
IV. — Unités mécaniques								
Accélération	mètre par seconde, par seconde	m/s <sup>2</sup>	Accélération d'un mobile, animé d'un mouvement uniformément varié, dont la vitesse varie, en une seconde, d'un mètre par seconde.	gal	cm/s <sup>2</sup>	10 <sup>-2</sup>		
	newton	N	Force qui communique à un corps ayant une masse de 1 kilogramme une accélération de 1 mètre par seconde, par seconde.	dynes	dyn	10 <sup>-5</sup>		

Nœud. — Le nœud est la vitesse uniforme qui correspond à 1 mille par heure. Son emploi est autorisé seulement en navigation (maritime ou aérienne).

Le newton est le milliène du *sthène*, unité du système MTS.

Energie Travail ou Quantité de chaleur	joule	J	Travail produit par une force de 1 newton dont le point d'application se déplace de 1 mètre dans la direction de la force.	erg	10 <sup>-7</sup>	watt-heure	3 600
				électron-volt	eV	1,59.10 <sup>-19</sup>	
				calorie	cal	4,185 5	
				thermie (ou mégacalorie)	th	4,1855.10 <sup>6</sup>	
				frigorie	fg	4,1855.10 <sup>3</sup>	

L'**électron-volt**, unité d'énergie utilisée couramment en physique nucléaire, est l'énergie acquise par un électron accéléré sous une différence de potentiel de 1 volt.

La **calorie** est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 °C la température d'un gramme d'un corps dont la chaleur massique est égale à celle de l'eau à 15 °C sous la pression atmosphérique normale (101 325,0 pascals).

Dans les industries frigorifiques, les quantités de chaleur enlevées peuvent être évaluées en frigories. La **frigorie** est une kilocalorie négative.

Valeur 4,185 5. — 4,185 5 est une valeur expérimentale résultant des déterminations les plus récentes.

Puissance	watt	W	Puissance de 1 joule par seconde.	erg par seconde	10 <sup>-7</sup>
Contrainte et pression	pascal	Pa	Contrainte qui, agissant sur une surface plane de 1 mètre carré, exerce sur cette aire une force totale de 1 newton. Pression uniforme qui, agissant sur une surface plane de 1 mètre carré, exerce perpendiculairement à cette surface une force totale de 1 newton.	BAR barye	10 <sup>5</sup> 10 <sup>-1</sup>

*Contrainte et pression.* — La contrainte s'exerçant sur un élément de surface est le quotient, par l'aire de cet élément, de la force qui lui est appliquée. C'est un vecteur dirigé comme la force. Ce vecteur peut être oblique ; s'il est normal on le nomme pression ; s'il est tangentiel on le nomme cisson.

La notion de contrainte intervient surtout dans l'étude de la résistance des matériaux.

Le **BAR** équivaut à l'hectopièze, multiple décimal de l'unité du système MTS.

*Pression atmosphérique normale.* — La pression atmosphérique normale (0,76 mètre de mercure à 0 °C, sous l'accélération normale de la pesanteur 9,806 65 m/s<sup>2</sup>) est égale à 101 325 pascals.

(1) Les unités du système CGS sont écrites en italique.



GRANDEUR	UNITÉS DU SYSTÈME SI			MULTIPLIES ET SOUS-MULTIPLIES DÉCIMAUX CGS (1) ou ayant une dénomination particulière			UNITÉS HORS SYSTÈME		
	DÉNOMINATION	SYMBOLE	DÉFINITION	Dénomination	Symbole	Valeur en SI	DÉNOMINATION	SYMBOLE	VALEUR en SI
<i>Viscosité dynamique</i>	<b>poiseuille</b>	P1	Viscosité dynamique d'un fluide dans lequel le mouvement rectiligne et uniforme, dans son plan, d'une surface plane, solide, indéfinie, donne lieu à une force retardatrice de 1 newton par mètre carré de la surface en contact avec le fluide en écoulement relatif devenu permanent, lorsque le gradient de la vitesse du fluide, à la surface du solide et par mètre d'écartement normal à ladite surface, est de 1 mètre par seconde.	<b>poise</b>	Po	10 <sup>-1</sup>			
<i>Viscosité cinématique</i>	..... m <sup>2</sup> /s		L'unité de viscosité cinématique est la viscosité cinématique d'un fluide dont la viscosité dynamique est 1 poiseuille et la masse volumique 1 kilogramme par mètre cube.	<b>stokes</b>	S <sub>t</sub>	10 <sup>-4</sup>			

La *viscosité dynamique* est aussi appelée *viscosité*.

# V. — Unités électriques

<i>Intensité de courant électrique</i>	<b>AMPÈRE</b> A	Intensité d'un courant constant qui, maintenu dans deux conducteurs parallèles, rectilignes, de longueur infinie, de section circulaire négligeable et placés à une distance de 1 mètre l'un de l'autre, dans le vide, produit, entre ces conducteurs, une force de 2.10 <sup>-7</sup> newton par mètre de longueur.	uem CGS ... 10	
<i>Force électromotrice et différence de potentiel (ou tension)</i>	<b>volt</b> V	Différence de potentiel qui existe entre deux points d'un fil conducteur parcouru par un courant constant de 1 ampère lorsque la puissance dissipée entre ces points est égale à 1 watt.	uem CGS ... 10 <sup>-8</sup>	

Le **volt** est pratiquement égal à 1/1,018 6 de la force électromotrice, à la température de 20 °C, de l'élément Weston normal (neutre et saturé) au sulfate de cadmium.

<i>Résistance électrique</i>	<b>ohm</b> Ω	Résistance électrique qui existe entre deux points d'un fil conducteur lorsqu'une différence de potentiel de 1 volt, appliquée entre ces deux points, produit dans ce conducteur un courant de 1 ampère, ledit conducteur n'étant le siège d'aucune force électromotrice.	uem CGS ... 10 <sup>-9</sup>	
<i>Quantité d'électricité</i>	<b>coulomb</b> C	Quantité d'électricité transportée en 1 seconde par un courant de 1 ampère.	uem CGS ... 10	ampère-heure Ah 3 600

(1) Les unités du système CGS sont écrites en italique.

GRANDEUR	UNITÉS DU SYSTÈME SI			MULTIPLÉS ET SOUS-MULTIPLÉS DÉCIMAux CGS (1) ou ayant une dénomination particulière				UNITÉS HORS SYSTÈME		
	DÉNOMINATION	SYMBOLE	DÉFINITION	Dénomination	Symbole	Valeur en SI	DÉNOMINATION	SYMBOLE	VALEUR en SI	
<i>Capacité électrique</i>	<b>farad</b>	F	Capacité d'un condensateur électrique entre les armatures duquel apparaît une différence de potentiel de 1 volt lorsqu'il est chargé d'une quantité d'électricité égale à 1 coulomb.	<i>uem CGS</i>	...	$10^9$				
<i>Inductance électrique</i>	<b>henry</b>	H	Inductance électrique d'un circuit fermé dans lequel une force électromotrice de 1 volt est produite lorsque le courant électrique qui parcourt le circuit varie uniformément à raison de 1 ampère par seconde.	<i>uem CGS</i>	...	$10^{-9}$				
<i>Flux magnétique</i>	<b>weber</b>	Wb	Flux magnétique qui, traversant un circuit d'une seule spire, y produit une force électromotrice de 1 volt si on l'amène à zéro en 1 seconde par décroissance uniforme.	<i>maxwell</i>	M	$10^{-8}$				
<i>Induction magnétique</i>	<b>tesla</b>	T	Induction magnétique uniforme qui, répartie normalement sur une surface de 1 mètre carré, produit à travers cette surface un flux magnétique total de 1 weber.	<i>gauss</i>	G	$10^{-4}$				

## VI. — Unités calorifiques

<i>Température</i>	<b>DEGRÉ KELVIN</b>	°K	Degré de l'échelle thermodynamique des températures absolues dans laquelle la température du point triple de l'eau est 273,16 degrés.
	<b>DEGRÉ CELSIUS</b>	°C	Le degré Celsius est égal au degré Kelvin. Le zéro de l'échelle Celsius correspond à 273,15 degrés de l'échelle thermodynamique Kelvin ci-dessus définie.

*Températures Celsius.* — Les températures Celsius, déduites de l'échelle thermodynamique Kelvin, sont pratiquement déterminées selon l'échelle internationale des températures et conformément aux règles fixées par la Conférence générale des poids et mesures.

<i>Quantité de chaleur</i>	Voir Unités mécaniques (Énergie).		
----------------------------	-----------------------------------	--	--

## VII. — Unités optiques

<i>Intensité lumineuse</i>	<b>CANDELA</b>	cd	Intensité lumineuse, dans une direction déterminée, d'une ouverture perpendiculaire à cette direction, ayant une aire de 1/60 de centimètre carré et rayonnant comme un radiateur intégral (corps noir) à la température de solidification du platine.
----------------------------	----------------	----	--

*Étalon.* — Dans la réalisation matérielle de l'étalon, le radiateur intégral doit être établi sous la forme décrite dans les procès-verbaux du Comité international des poids et mesures.

(1) Les unités du système CGS sont écrites en italique.

GRANDEUR	UNITÉS DU SYSTÈME SI			MULTIPLES ET SOUS-MULTIPLES DÉCIMAUX CGS (1) ou ayant une dénomination particulière			UNITÉS HORS SYSTÈME		
	DÉNOMINATION	SYMBÔLE	DÉFINITION	Dénomination	Symbole	Valeur en SI	DÉNOMINATION	SYMBÔLE	VALEUR en SI
<i>Flux lumineux</i>	<b>lumen</b>	lm	Flux lumineux émis dans 1 stéradian par une source ponctuelle uniforme placée au sommet de l'angle solide et ayant une intensité lumineuse de 1 candela.						
<i>Eclairement</i>	<b>lux</b>	lx	Eclairement d'une surface qui reçoit normalement, d'une manière uniformément répartie, un flux lumineux de 1 lumen par mètre carré.	<b>phot</b>	Ph	10 <sup>4</sup>			
<i>Luminance</i>	<b>candela par mètre carré</b>	cd/m <sup>2</sup>	Luminance d'une source de 1 mètre carré de surface émissive dont l'intensité lumineuse est 1 candela.						
<i>Vergence des systèmes optiques</i>	<b>dioptrie</b>	δ	Vergence d'un système optique dont la distance focale est de 1 mètre dans un milieu dont l'indice de réfraction est 1.						

La *luminance* était précédemment appelée « *brillance* ».



ques s'exprime en dixièmes car l'inverse de leur distance focale donnée en mètres.

La vergence positive prend le nom de *convergence*.

La vergence négative prend le nom de *divergence*.

### VIII. — Unités de la radioactivité

Activité nucléaire	curie Ci

Le **curie** est l'activité nucléaire d'une quantité de radioélément (ou nucléide radioactif) pour laquelle le nombre de désintégrations par seconde est  $3,7 \times 10^{10}$ .

La masse de radium dont l'activité nucléaire est 1 curie est très voisine de 1 gramme.

Quantité de rayonne- ments X ou $\gamma$	röntgen R

Le **röntgen** est la quantité de rayonnement X ou  $\gamma$  telle que l'émission corpusculaire qui lui est associée, dans 0,001 293 gramme d'air, produise, dans l'air, des ions transportant une quantité d'électricité, de l'un ou l'autre signe, égale à  $1 \text{ } 3,10^9$  coulomb ( $3 \cdot 1,10^{-9}$  coulomb équivalent à 1 unité électrostatique CGS).

(1) Les unités du système CGS sont écrites en italique.

Imprimé avec les *ANNALES DE CHIMIE*  
13<sup>e</sup> Série, t. **6**, n<sup>o</sup> 5-6, mai-juin 1961

Dépôt légal : 1961, 2<sup>e</sup> trimestre. N<sup>o</sup> d'ordre 3629

MASSON et C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS, PARIS

*Printed in France*

Imprimerie BARNÉOUD S. A.  
(31.0566)

LAVAL. N<sup>o</sup> 4273. 7-1961



DATE DUE

6/25/04

UIC-REC'D JUN 17 '04

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A.





3 8198 303 253 288

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO

4



